

Caracterização de microplástico suspenso no ar na unidade de separação de resíduos, LIPOR

Júlia de Paula Duarte

Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente - Riscos:
Avaliação e Gestão Ambiental

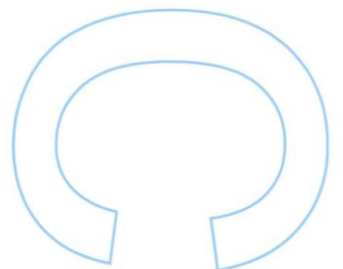
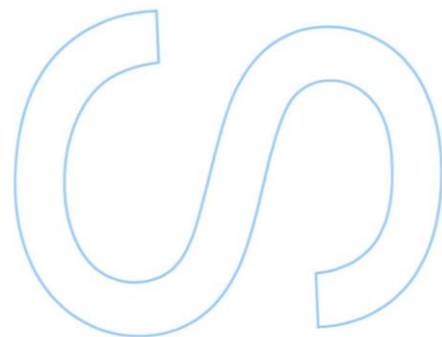
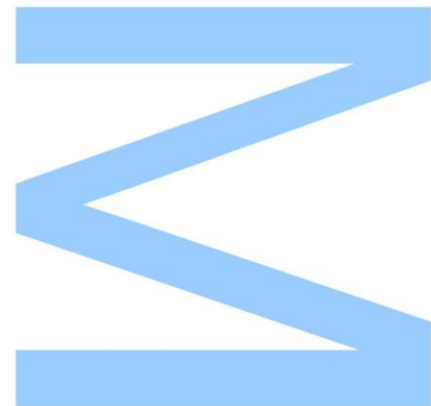
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território
2019

Orientador

Joaquim Carlos Gomes Esteves da Silva, Professor Catedrático
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Co-orientadora

Helena Ribeiro, Investigadora
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

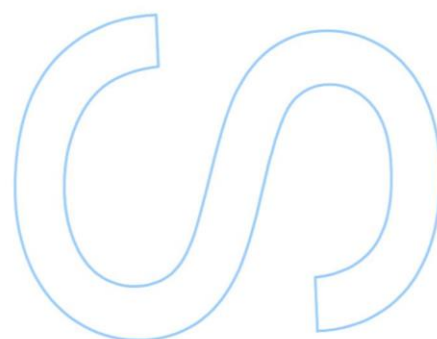
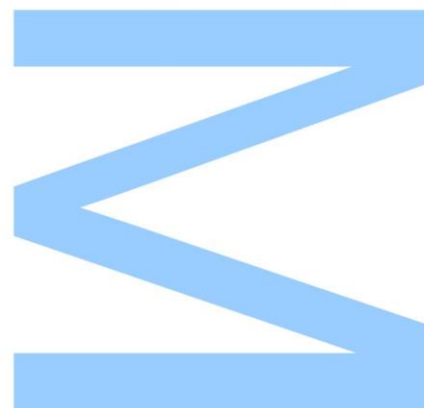




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



AGRADECIMENTO

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, Fátima Aparecida e João José, e à minha irmã, Fernanda, por todo suporte emocional, por sempre investirem na minha educação e no meu desenvolvimento profissional, sem eles o mestrado não seria possível.

Aos amigos brasileiros, obrigada por manterem-se presentes mesmo com a distância física. Aos amigos de Portugal, obrigada pela paciência e apoio durante todo o mestrado.

Agradeço ao Professor Dr. Joaquim Carlos Gomes Esteves da Silva e à Professora Dra. Helena Ribeiro pela orientação na tese, obrigada pelos ensinamentos e motivação para que eu pudesse exercer um trabalho de qualidade.

Presto a minha gratidão ao Dr. Telmo Machado pelo aprendizado assim como a Eng.^a Benedita Chaves e aos colaboradores da LIPOR por terem me recebido e proporcionado um ótimo ambiente de trabalho.

Deixo meu agradecimento à Professora Dra. Maria Alexandra Guedes e Professora Dra. Ilda Abreu de Noronha por disponibilizarem dos meios necessários para a realização deste trabalho.

Obrigada à Catarina Pereira, Joana Pereira e Maria Fernandez-Gonzalez pela ajuda e excelente convívio durante os dias de laboratório.

RESUMO

Recentemente os microplásticos tornaram-se interesse de estudo devido aos potenciais riscos de contaminação ambiental. Entretanto, poucos estudos foram realizados a fim de investigar microplásticos presentes na atmosfera. O presente estudo realizou a caracterização de partículas de microplástico suspensas no ar utilizando um monitor de partículas (Haz-Dust) para recolha das amostras ao longo de 10 dias na cabine de triagem dos aspirados na unidade de valorização multimaterial da LIPOR. Este local foi escolhido por apresentar intensa movimentação de resíduos e por ter muitos colaboradores presentes, que estão expostos aos riscos de contaminação pela inalação de matéria particulada suspensa no ar, apesar dos valores totais de partículas no ar amostradas nunca ultrapassaram os valores limite impostos na legislação Portuguesa para PM₁₀. As amostras recolhidas foram analisadas ao microscópio óptico sem pré-tratamento e as partículas de microplástico foram identificadas de acordo com a forma e cor e contabilizadas. Foram encontradas partículas de microplástico em suspensão no ar em todos os dias amostrados, o número total foi de 7.319 com um diâmetro equivalente médio de 7,38 µm. As análises estatísticas revelaram diferenças significativas entre os dias relativas à concentração e diâmetro equivalente das partículas de microplástico no ar dependendo dos dias, da cor e forma. A espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a natureza das partículas, no entanto os espectros gerados foram referentes aos pigmentos e não aos polímeros. Assim, os resultados do estudo mostraram a existência de partículas de microplástico no ar interior da cabine de triagem dos aspirados, o que poderá induzir risco à saúde humana devido a inalação deste tipo de poluentes.

Palavras-chave: Microplástico; Atmosfera; Poluição Ambiental; Poluição Atmosférica

ABSTRACT

Recently, microplastics have become a study interest due to the potential risks of environmental contamination. However, few studies have been performed to investigate microplastics present in the atmosphere. The present study performed the characterization of airborne microplastic particles using a Haz-Dust particle monitor for a 10-day sampling in the aspirate sorting cabin at the LIPOR multi-material recovery unit. This site was chosen for its intense waste handling and for its many employees who are exposed to the risks of contamination by inhalation of airborne particulate matter, although the total air particle values sampled never exceeded the limit values imposed by Portuguese legislation for PM₁₀. The collected samples were analyzed under the optical microscope without pretreatment and the microplastic particles were identified according to shape and color and then counted. Airborne microplastic particles were found on all sampled days – the total number was 7,319 with an average equivalent diameter of 7.38 μm . Statistical analyses revealed significant between days differences regarding the concentration and equivalent diameter of microplastic particles in air depending on days, color and shape. Raman spectroscopy was used to confirm the nature of the particles, however the generated spectra were related to pigments and not to polymers. Thus, the results of our study showed the existence of microplastic particles in the indoor air of the aspiration sorting cabin, which may induce risk to human health due to inhalation of this type of pollutants.

Keywords: Microplastic; Atmosphere; Environmental Pollution; Atmospheric Pollution

SUMÁRIO

AGRADECIMENTO	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Entidade de acolhimento - LIPOR -	14
1.2 Organização da tese	16
2 ESTADO DA ARTE	17
2.1 Microplástico	17
2.2 Caracterização de microplásticos na atmosfera	18
2.3 Microplástico e o risco ao ambiente	19
2.3.1 <i>Ar</i>	19
2.3.2 <i>Solo</i>	20
2.3.3 <i>Água</i>	21
2.4 Microplástico e o risco à saúde humana	23
2.5 Unidades de separação de resíduos e a poluição atmosférica	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Local de amostragem	26
3.2 Amostragem	27
3.3 Análises laboratoriais	29
3.3.1 <i>Microscópio óptico</i>	29

3.3.2 <i>Análise estatística</i>	30
3.3.3 <i>Espectroscopia Raman</i>	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Análise prévia	32
4.2 Caracterização na cabine de triagem dos aspirados	33
4.2.1 <i>Matéria particulada total em suspensão no ar (PM_T)</i>	33
4.2.2 <i>Caracterização das partículas de microplástico</i>	36
4.2.1 <i>Raman</i>	49
5. CONCLUSÃO	52
5.1 Perspectivas	53
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Organograma LIPOR	14
Figura 2: Centro de Triagem LIPOR	26
Figura 3: Cabine de triagem dos aspirados LIPOR	28
Figura 4: Equipamento Haz-Dust utilizado na amostragem do ar.....	28
Figura 5: Exemplificação de como o filtro PTFE foi dividido para análise no microscópio óptico	29
Figura 6: Microscópio Raman utilizado na caracterização das partículas de microplástico amostradas na cabine de triagem dos aspirados	31
Figura 7: Software BioRad KnowItAll (Raman ID Expert) layout utilizado na tentativa de identificação dos espectros obtidos nas partículas de microplástico amostradas na cabine de triagem dos aspirados.....	31
Figura 8: Concentração de matéria particulada suspensa no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR.....	34
Figura 9: Soma diária da fração total de materia particulada suspensa no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR	35
Figura 10: Quantidade de resíduos processados (toneladas) ao longo do estudo no centro de triagem LIPOR	36
Figura 11: Cores e formas dos microplásticos suspensos no ar amostrados ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR. 11a Microplástico rosa retangular; 11b Microplástico azul oval; 11c Microplástico 1 amarelo esférico e Microplástico 2 transparente esférico; 11d Microplástico mix aglomerado; 11e Microplástico rosa triangular; 11f Microplástico azul cuneiforme.....	37

Figura 12: Percentagem de microplástico nas formas: aglomerado, cuneiforme, oval, esférico, retangular e triangular referente à fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR.....	38
Figura 13: Percentagem de microplástico nas cores amarelo, azul, rosa, transparente e mix presentes na fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR.....	39
Figura 14: Relação entre as cores e as formas dos microplásticos referente a fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR.....	40
Figura 15: Soma diária da fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR	41
Figura 16: Soma diária do número de partículas de microplástico referente a cada cor suspenso no ar amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR	41
Figura 17: Soma diária do número de microplástico referente a cada forma suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR	42
Figura 18: Média e dispersão do diâmetro equivalente das partículas de microplástico suspensos no ar (a) e distribuição da frequência do diâmetro equivalente das partículas de microplástico suspensos no ar (b) ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR.....	43
Figura 19: Frequência de microplásticos com relação entre a forma e o diâmetro equivalente amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR	44
Figura 20: Relação entre a forma e o diâmetro equivalente médio dos microplásticos suspensos no ar amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR. As letras diferentes correspondem a diferenças estatisticamente significativas de acordo com a ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey com $p < 0,05$	45
Figura 21: Relação entre a cor e o diâmetro equivalente médio dos microplásticos suspensos no ar amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR. As letras diferentes	

correspondem a diferenças estatisticamente significativas de acordo com a ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey com $p < 0,05$	46
Figura 22: Frequência de microplásticos com relação entre as cores e o diâmetro equivalente amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR	47
Figura 23: Relação entre os dias de amostragem e o diâmetro equivalente médio das partículas de microplástico suspensos no ar amostrado na cabine triagem dos aspirados LIPOR. As letras diferentes correspondem a diferenças estatisticamente significativas de acordo com a ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey com $p < 0,05$	48
Figura 24: Frequência de microplásticos com relação entre os dias de amostras e o diâmetro equivalente amostrados na cabine triagem dos aspirados LIPOR	49
Figura 25: Espectros Raman dos compostos analisados (preto) e os espectros de referência correspondentes - copper phthalocyanine - (vermelho) na base de dados BioRad KnowItAll (Raman ID Expert).....	51
Figura 26: Espectros Raman dos compostos analisados (preto) e os espectros de referência correspondentes – pigment permanent bordo - (vermelho) na base de dados BioRad KnowItAll (Raman ID Expert).....	51
Figura 27: Espectros Raman dos compostos analisados (preto) e os espectros de referência correspondentes - yellow 83 - (vermelho) na base de dados BioRad KnowItAll (Raman ID Expert)	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise prévia da concentração de matéria particulada total em suspensão no ar em $\mu\text{m}/\text{m}^3$ (mínimo, máximo e a média) referente a cada local de amostragem.	32
Tabela 2: Segunda análise prévia da concentração de matéria particulada total em suspensão no ar em $\mu\text{m}/\text{m}^3$ (mínimo, máximo e a média) referente a cada local de amostragem.	32
Tabela 3: Bandas de maiores intensidades referentes as cores dos microplásticos provenientes das recolhas realizadas na cabine de triagem dos aspirados LIPOR.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA = Análise de variância

BaP = Benzo[a]pireno

ECAL = Embalagens de cartão para alimentos líquidos

LIPOR = Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto

MIX = Mistura de cores

NAFTA = Tratado Norte-Americano de Livre Comércio

PBDE = Éteres difenílicos polibromados

PCB = Policlorobifenilos

PEAD = Polietileno de alta densidade

PET = Polietileno tereftalato

PM_T = Matéria Particulada Total

PTFE = Politetrafluoretileno

PVC = Policloreto de Vinil

1 INTRODUÇÃO

Os plásticos são constituídos por polímeros sintéticos (macromoléculas formadas por uma longa cadeia de monômeros) que foram introduzidos no mercado no início do século XX, porém sua produção destacou-se durante a Segunda Guerra Mundial e a partir de então obteve um crescimento constante de produção e consumo (Olivatto et al., 2018). Os dados mais recentes mostram que no ano de 2018 a produção mundial de plástico foi de 359 milhões de toneladas, um aumento de 11 milhões em relação ao ano anterior. A Ásia foi responsável pela maior produção (51%) seguida do NAFTA (Tratado Norte-Americano de Livre Comércio) com 18% e da Europa com 17% da fração total de plástico mundial (Plastics Europe, 2019).

A grande quantidade de plástico produzido se torna um problema de poluição ambiental mundial. Por apresentarem alta durabilidade e resistência podem demorar anos para se decomporem completamente, além disso o plástico tem a capacidade de se desintegrar formando pequenas partículas denominadas microplásticos (< 5 mm). Por serem partículas de tamanho reduzido podem ser consumidas através da cadeia alimentar e inaladas, o que causa maior risco de contaminação para os seres vivos, também quando presentes na natureza podem servir de locais de proliferação e dispersão de microorganismos, além de ter a capacidade de absorver poluentes como Policlorobifenilos (PCB) e Éteres difenílicos polibromados (PBDE).

Recentes estudos mostram os danos que os microplásticos podem causar ao ambiente, incluindo a biota aquática e terrestre. Apesar do tamanho reduzido, os microplásticos podem ser confundidos com alimentos e ao serem ingeridos por pequenos organismos podem causar obstrução de vias respiratórias e digestivas, assim como a desnutrição devido a falsa sensação de saciedade. Ademais, os microplásticos podem ser prejudiciais à saúde dos humanos, em caso de inalação durante longos períodos de exposição, podem causar doenças pulmonares como asma, pneumonia, bronquite crônica e alveolite (Pimentel et al., 1975).

Devido ao tamanho reduzido a identificação e caracterização do microplástico torna-se um desafio. Ao contrário do que acontece nos solos e na água, no ar as micropartículas suspensas são observadas com a utilização de equipamentos de ampliação (microscópios e lupas), o que dificulta a sua amostragem e caracterização. Atualmente devido aos riscos ambientais existentes causados pelos microplásticos esta temática ganhou maior visibilidade, apesar de ainda não existirem formas padronizadas para análises dos mesmos em amostras no

ar. Esta temática ganha ainda mais importância quando estes riscos estão associados com questões de saúde ocupacional no local de trabalho.

Portanto, o objetivo do presente estudo foi de otimizar uma metodologia de amostragem e análise para determinação de microplásticos suspensos no ar numa linha de triagem de resíduos para reciclagem.

1.1 Entidade de acolhimento - LIPOR -

A LIPOR (Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto), foi fundada como Associação de Municípios em 1982, é a entidade responsável pela gestão valorização e tratamento de resíduos urbanos produzidos por Espinho, Gondomar, Maia, Matosinhos, Porto, Póvoa de Varzim, Valongo e Vila do Conde.

A administração da LIPOR é composta pela Assembleia Intermunicipal e o Conselho de Administração. A Assembleia Municipal tem atribuições de aprovação do Orçamento, dos Planos de Atividade e do Relatório, Balanço de Contas da Associação. É composta pelo presidente e por dois vereadores de cada município associado. Já o Conselho de Administração é o órgão executivo, composto por cinco administradores efetivos e três suplentes. Na figura 1 é apresentado o organograma da LIPOR.

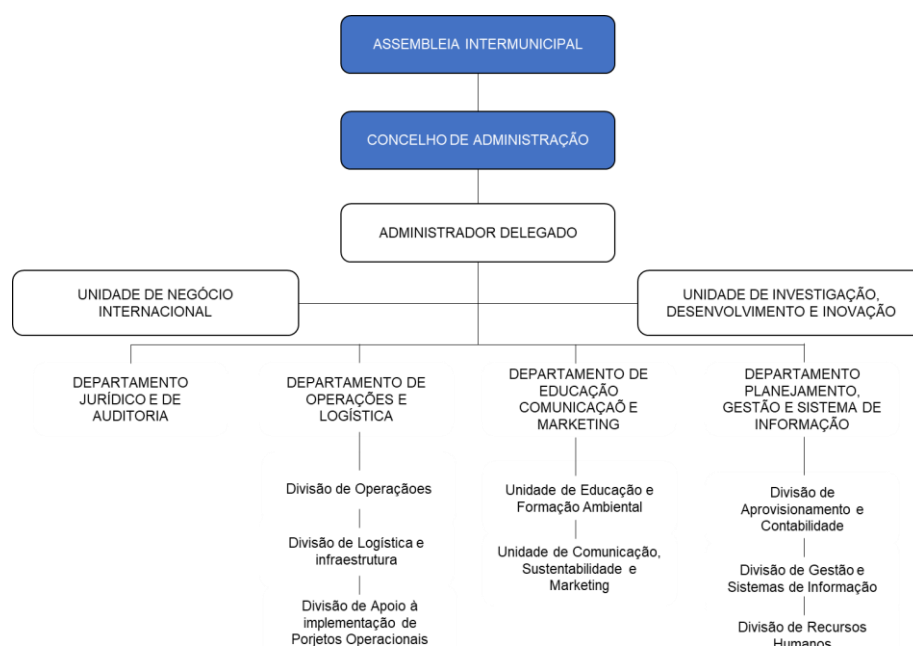


Figura 1: Organograma LIPOR
Fonte: LIPOR

Os pólos da LIPOR situam-se em Moreira da Maia (Maia) e em Baguim do Monte (Gondomar). No pólo de Gondomar encontram-se a Valorização Multimaterial e a Valorização Orgânica, já na Maia encontram-se a Central de Valorização Energética e a unidade de Confinamento Técnico (Aterro).

A Valorização Multimaterial compreende o centro de triagem que ocupa uma área de 4.000 m², com capacidade de tratamento de 50.000 toneladas/ano. O objetivo desse centro é realizar uma triagem mais fina dos materiais provenientes da recolha seletiva separando-os de forma a poderem ser utilizadas nas indústrias de valorização destes resíduos.

A valorização Orgânica, também é um processo situado no pólo em Gondomar. Esta central iniciou sua atividade em 2005 e abrange uma área de 40.000 m², apresenta uma capacidade de 60.000 toneladas/ano de matéria orgânica. Esta unidade é apoiada por duas unidades de preparação de materiais como o Parque de verdes (relva, troncos, podas e etc) e a plataforma de Triagem de Resíduos Verdes de Cemitérios (resíduos verdes provenientes dos cemitérios).

A Central de Valorização Energética tem capacidade de tratamento de 380.000 toneladas/ano de resíduos que não podem ser aproveitados por compostagem ou reciclagem, produzindo 170.000 MWh de energia elétrica por ano, dos quais cerca de 90% são enviados à rede pública abastecendo aproximadamente 150 mil habitantes.

A unidade de Confinamento Técnico é um aterro sanitário que recebe os subprodutos da valorização energética (escórias), a capacidade total do aterro é de 930.000 toneladas.

Todas as informações referentes à LIPOR foram retiradas do site da empresa (<https://lipor.pt/pt/a-lipor/quem-somos/>).

1.2 Organização da tese

O presente trabalho encontra-se organizado em cinco capítulos.

Neste primeiro capítulo - Introdução - apresenta-se a problemática da poluição ambiental provocada pelos microplásticos, assim como a dificuldade de analisá-los quando suspensos no ar, o objetivo foi exposto no final dessa secção. Para finalizar foi apresentada a entidade de acolhimento e sua organização administrativa.

No segundo capítulo - Estado da Arte - efetuou-se o estado da arte das diferentes temáticas abordadas no presente trabalho. Primeiramente foi descrito o microplástico, em seguida foi abordado a sua caracterização na atmosfera com ênfase na metodologia aplicada em outros estudos. Posteriormente foi apresentado o risco ao ambiente decorrente da presença do microplástico e os riscos à saúde humana devido a ingestão ou inalação dos mesmos. Por fim, foi referido o modo de funcionamento de uma unidade de separação de resíduos.

No terceiro capítulo - Materiais e Métodos - é descrito o local escolhido para efetuar a recolha das amostras (cabine triagem dos aspirados da unidade de valorização multimaterial na LIPOR), em seguida foi apresentado o equipamento utilizado na amostragem, assim como os protocolos de análise laboratorial e análise estatística dos dados.

No quarto capítulo - Resultados e Discussão – são descritos e discutidos os resultados sobre a caracterização do microplástico suspenso no ar recolhido na cabine de triagem dos aspirados. Foi também comparado os resultados do presente estudo com os resultados obtidos em outros trabalhos da mesma especialidade.

No quinto capítulo – Conclusões - são apresentadas as principais conclusões obtidas decorrentes da investigação produzida, finalizando com sugestões para investigações futuras.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Microplástico

Microplásticos são detritos de plástico que possuem até 5mm de diâmetro (Arthur et al., 2009). Os microplásticos podem ser classificados como primários ou secundários. Os microplásticos primários são aqueles manufaturados no seu próprio tamanho (< 5mm), como por exemplo os que estão presentes nos produtos de higiene pessoal e maquilhagem. Os microplásticos secundários são os plásticos que passaram por algum processo químico ou físico, se fragmentaram e assim chegaram ao tamanho de microplástico, exemplos são os que foram originados através de processos de erosão, raios ultravioletas ou devido a ação do homem (Dris et al., 2015).

Os microplásticos podem ser encontrados em diversos ecossistemas e apresentam diferentes tamanhos, morfologias, densidades e composição química. De acordo com Andrady e Neal (2009) os polímeros mais amplamente produzidos como plástico e encontrados como detritos plásticos são os polipropileno ($(C_3H_6)_n$), polietileno ($(CH_2-CH_2)_n$), poliestireno ($(C_8H_8)_n$), polietileno tereftalato ($(C_{10}H_8O_4)_n$) e policloreto de vinilo ($(C_2H_3Cl)_n$).

A caracterização do microplástico de acordo com seu tamanho, está dependente da forma como ele foi amostrado e por essa razão a menor dimensão de microplástico encontrada na natureza ainda é desconhecido. Por exemplo, nas amostras recolhidas em água vai depender do tamanho da rede, o mesmo acontece para as amostras recolhidas em solos, que depende do tamanho do crivo utilizado (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

A densidade do microplástico também pode ser utilizada como forma de caracterização do mesmo, cada polímero apresenta uma densidade diferente, porém, de acordo com Hidalgo-Ruz et al. (2012) a densidade do polímero pode variar devido ao tempo de exposição no ambiente.

Já a caracterização a partir da morfologia pode ser realizada através da análise da cor e forma. As cores reportadas para os microplásticos são a cor branca, transparente, rosa, azul, verde, entre outras, apresentando-se em grande variedade. As formas geralmente são irregulares, podendo ser encontradas alongadas, arredondadas e planas (Hidalgo-Ruz et al., 2012).

Atualmente não existe uma metodologia padronizada definida para a recolha e processamento das amostras de microplástico (Li et al., 2018), assim sendo, diversos métodos têm sido utilizados dependendo da esfera ambiental em questão (ar, solo e água).

2.2 Caracterização de microplásticos na atmosfera

A caracterização de microplásticos na atmosfera ainda é uma temática pouco estudada não havendo uma forma patronizada de realizar a recolha e análises das amostras. Nos estudos realizados a recolha de amostras foi efetuada tanto em ambiente aberto quanto em ambientes fechados, onde as técnicas utilizadas para a amostragem variaram entre a utilização de captadores de precipitação de partículas (secas e úmida) (Dris et al., 2015, 2016; Cai et al., 2017; Klein e Fischer, 2019; Allen et al., 2019), utilização de aspirador de pó (Dris et al., 2017), escova de cerdas suínas (Liu, C. et al., 2019), captador de partículas de médio volume KB-120F (Liu, K. et al., 2019), bomba de aspiração modelo GH300 (Dris et al., 2016) e uso de um manequim para simular a respiração de um corpo humano com utilização de um pulmão movido a motor elétrico (Vianello et al., 2019).

Devido às distintas formas como as partículas foram recolhidas diferentes metodologias foram utilizadas para análise das amostras. Quando há o uso de máquinas geralmente os equipamentos são lavados (com intuito de tirar partículas que pudessem estar aderidas às paredes) e então as amostras podem ser analisadas diretamente após a recolha (Liu, K. et al., 2019) ou podem sofrer um processo de filtração antes de sua análise (Dris et al., 2015, 2016; Cai et al., 2017; Allen et al., 2019 e Klein e Fischer, 2019). Além disso a fim de eliminar matéria orgânica e contaminações das amostras foram utilizadas soluções de NaClO (Klein e Fischer, 2019), H₂O₂, etanol (Allen et al., 2019) e também ZnCl₂ (Liu, C. et al., 2019 e Dris et al., 2017).

As partículas de microplástico podem ser classificadas de acordo com suas características morfológicas/físicas e químicas. As características físicas estão relacionadas com o tamanho e comprimento dos materiais, uma das formas de quantificar esses parâmetros é através da microscopia óptica. As características morfológica são a forma e/ou a cor dos microplásticos e também podem ser quantificadas através da análise visual (Claessens et al., 2011; Vianello et al., 2013). Assim, muitos estudos realizados na atmosfera optaram pela utilização de estereomicroscópios para análise visual dos microplásticos (Dris et al., 2015, 2016, 2017; Liu, K. et al., 2019; Allen et al., 2019) ou utilização de um microscópio digital (Cai et al., 2017).

A utilização de microscopia por fluorescência tem sido outra metodologia utilizada na identificação do microplástico, sendo uma abordagem simples e sensível para detectar objetos ou estruturas específicas (Maes et al., 2017). Nesta metodologia, as partículas de microplástico aparecem de amarelo claro a branco, em contraste com uma aparência alaranjada a vermelha de resíduos orgânicos sob o microscópio após serem tingidos com Nilo Red (Klein e Fischer, 2019).

A espectroscopia Raman e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FI-TR) também têm sido metodologias utilizadas na identificação de microplástico (Allen et al., 2019; Klein e Fischer, 2019; Vianello et al., 2019; Liu, K. et al., 2019; Cai et al., 2017; Liu, C. et al., 2019; Dris et al., 2016, 2017). Ao analisar as amostras de microplástico é possível comparar o espectro obtido com o espectro de referência obtido da substância pura e assim determinar a natureza da partícula (Löder e Gerdt, 2015).

Cai et al. (2017) utilizou também a microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de raio x por dispersão em energia (SEM/EDS) na identificação de microplásticos. Esta técnica é capaz de identificar a composição química das partículas selecionadas, dessa forma é possível determinar se é microplástico ou outra substância (Silva et al., 2018).

2.3 Microplástico e o risco ao ambiente

O tamanho reduzido do microplástico facilita a sua dispersão pelo meio aéreo, aquático e terrestre, podendo causar danos em todos os ecossistemas que estão contaminados pelo mesmo. Muitos estudos foram realizados no âmbito de poluição do microplásticos em ambientes aquáticos, alguns estudos em ambiente terrestres e poucos na atmosfera.

2.3.1 Ar

No ambiente aéreo a fonte de microplástico ocorre através da emissão por indústrias, pelo trânsito, por obras urbanas, pela ação do vento e do homem (Dris et al., 2015). Na atmosfera o microplástico pode ser inalado pelos seres vivos e ficar retido nas vias aéreas, estudos sugerem que podem causar problemas respiratórios, inflamação pulmonar e possivelmente aumenta o risco de cancro (Gasperi et al., 2018). Além disso o microplástico pode ser depositado no meio terrestre e no meio aquático impactando também esses ambientes.

2.3.2 Solo

O microplástico pode chegar ao meio terrestre através da deposição do microplástico que estava presente na atmosfera, pela fragmentação de plásticos maiores ou por práticas agrícolas (Hurley e Nizzetto, 2018). Assim, o microplástico presente nesse ambiente pode ser consumido pela biota terrestre e ser contaminada.

Um estudo realizado por Liu, M. et al. (2018) demonstrou a poluição por microplástico em solos agrícolas. O estudo foi realizado na China em 20 campos vegetais em torno de subúrbios em Xangai, os plásticos identificados foram na sua maioria polipropileno e polietileno.

O microplástico presente na superfície do solo pode ser transferido para camadas mais profundas do mesmo, Rilling et al. (2017) utilizaram minhocas da espécie *Lumbricus terrestris* para testar se estes organismos seriam capazes de deslocar o microplástico para camadas mais profundas. Os autores utilizaram diferentes tamanhos de microplástico e observaram que os menores tamanhos foram transportados para maiores extensões, podendo atingir o lençol freático. Assim, o estudo demonstrou que as minhocas são agentes significativos de transporte de microplástico nos solos.

Da mesma maneira, foi comprovado por Zhu et al. (2018) que microartrópodes também tem a capacidade de transferir o microplástico da superfície para camadas mais profundas do solo. Neste estudo os pesquisadores utilizaram partículas comerciais de PVC (Policloreto de Vinil) e foi observado que as três espécies de microartropódes (*Folsomia candida*, *Hypoaspis aculeifer* e *Damaeus exspinosus*) moveram o microplástico para outras camadas do solo. Além disso, este estudo sugere que o movimento de microplásticos por microartrópodes pode influenciar a exposição de outros biótipos do solo a microplásticos e alterar suas propriedades físicas.

Ao ser ingerido por minhocas o microplástico pode causar diversos danos à saúde desses animais. Lwanga et al. (2016) realizou um estudo onde expôs a espécie *Lumbricus terrestris* a altas concentrações de microplástico, eles observaram que em relação ao controle a taxa de crescimento dos indivíduos foi significativamente reduzida e a mortalidade foi maior.

Outra consequência negativa da presença do microplástico no solo, é que os animais ao consumirem o microplástico podem transportá-los através da cadeia alimentar, podendo chegar ao consumo humano. Em 2017 foi realizado o primeiro estudo para analisar a

transferência do microplástico de animais terrestres para outros níveis tróficos por Lwanga et al. (2017), que analisaram a transferência de micro e macroplástico do solo para galinhas em hortas tradicionais no sudeste do México. Foram analisados os solos, as minhocas, as fezes e moelas de frango (as moelas são geralmente consumidas pela população humana), os resultados do estudo mostraram que as moelas de frango continham microplástico, comprovando que o microplástico pode entrar na cadeia alimentar terrestre.

2.3.3 Água

Existem inúmeras fontes de microplástico no ambiente marinho, entre elas estão a ação do vento, a descarga de esgoto doméstico, industrial e de sistemas agrícolas, sendo que sua principal fonte é de origem terrestre (aproximadamente 80%) (Dris et al., 2015). Ao chegar no ambiente marinho o microplástico pode ser transportado através da corrente marinha e pela ação do vento (Lebreton et al., 2012).

A maior parte do microplástico é encontrado na superfície dos oceanos, devido a sua baixa densidade. Entretanto, o microplástico no ecossistema marinho tem capacidade de sedimentar e consequentemente ser encontrado nas profundezas dos oceanos. A densidade do microplástico flutuante pode aumentar devido a comunidades bacterianas se integrarem aos microplásticos favorecendo a deposição destes nos sedimentos marinhos. Porém, é importante notar que os detritos de plásticos podem voltar a superfície dos oceanos devido ao movimento das correntes marítimas (Andrady, 2011).

O que torna os microplásticos ainda mais abundantes no ecossistema marinho é a capacidade dos plásticos maiores se degradarem em partículas menores. A degradação do plástico em microplástico pode ocorrer através da foto-oxidação, degradação térmica, degradação induzida por ozônio, degradação química, mecânica e catalítica (Singh e Sharma, 2008).

A grande quantidade de plásticos que são destinados as praias são capazes de alterar as propriedades físicas desse ambiente marinho e culminar na diminuição da difusividade térmica, o que pode afetar uma variedade de biotas e ovos de várias espécies de animais, tais como de tartarugas (Carson et al., 2011), também podem servir de local de oviposição de Halobates (insetos marinhos) (Majer et al., 2012) e ainda serem responsáveis por transportar espécies marinhas que agem como espécies invasoras (Barnes, 2002).

Quando os organismos marinhos ingerem as partículas de plástico, elas podem ficar retidas no trato digestivo, podem ser eliminadas pelas fezes ou ainda serem transportadas para outros tecidos (Browne et al., 2007). Estudos mostram que o microplástico ingerido por mexilhão azul foi translocado do seu intestino para seu sistema circulatório, onde persistiu por mais de 48 horas (Browne et al., 2008).

A biota marinha na maioria das vezes não consegue distinguir a diferença entre o microplástico e suas presas/alimentos, assim acabam ingerindo estes materiais. No caso dos organismos de nível trófico mais baixo, como os filtradores, zooplâncton, invertebrados e equinodermos acabam por ingerir o microplástico e consequentemente por serem pequenos podem ter suas vias bloqueadas para a passagem de alimentos ou ainda sofrerem distúrbio alimentar devido a falsa sensação de saciedade que o plástico ingerido é capaz de causar (Derraik, 2002).

Além de malefícios mecânicos que o consumo do microplástico pode causar nos animais marinhos, ainda há o fator químico. De acordo com a UN Globally Harmonised System, o plástico apresenta o risco associado aos monômeros, aditivos químicos, solventes e bioprodutos (Lithner et al., 2011). Um exemplo é um estudo que mostrou que lixiviados derivados do intemperismo do plástico causaram toxicidade na espécie *Nitroca spinipes* (Bejgarn et al., 2015).

Além dos riscos que os constituintes do microplástico são capazes de causar, eles ainda tem o poder de absorver outros poluentes, aumentando os riscos de sua ingestão para os organismos. Um estudo mostrou que foram encontrados maiores concentrações de PCB e PBDE em peixes alimentados por plástico marinho do que por plástico virgem (Rochman et al., 2013). Em um outro experimento peixes da espécie *Melanotaenia fluviatilis* foram expostos ao microplástico com acúmulo de PBDE, após a ingestão os peixes expostos apresentaram acúmulo de PBDE nos tecidos (Wardrop et al., 2016).

A transferência de químicos de diferentes origens se acumulam nos tecidos dos organismos e são transportados através da cadeia alimentar, de um nível trófico para o outro, afetando assim muitas espécies (Andrady, 2011). Afim de estudar os impactos que o microplástico pode oferecer a saúde dos seres vivos, estudos laboratoriais têm sido realizados, pesquisas demonstraram a mortalidade de peixes antes de atingirem a maturidade devido ao consumo de microplástico agregado a outros poluentes.

Batel et al. (2016) realizaram um estudo sobre a transferência de microplástico entre espécies de diferentes níveis tróficos. Neste estudo, náuplio de *Artemia sp.* foi sujeito a concentrações de microplástico e então utilizado para alimentar peixe-zebra, que consequentemente foi contaminado. Parte do microplástico acumulado foi excretado do organismo desses indivíduos, porém outra parte ficou acumulada no intestino (possivelmente parte do microplástico foi absorvido por células epiteliais). Além disso, foi observado a transferência de microplástico associado a BaP (poluente orgânico benzo[a]pireno) do náuplio para o peixe-zebra e tais substâncias ficaram retidas no trato intestinal, também foi observado dano físico tanto no náuplio quanto no peixe-zebra. Assim, o estudo concluiu a associação do microplástico com substâncias perigosas e sua transferência ao longo da cadeia alimentar.

De acordo com Lu et al. (2016), o acúmulo de partículas de microplástico causa inflamação e acúmulo de gordura no fígado de peixes, também foi observado que o microplástico induz o estresse e altera o metabolismo do fígado o que causa o distúrbio do metabolismo de energia e lipídios.

Estudos mostram que o microplástico não apresenta apenas o efeito negativo imediato no sistema digestivo mas também a longo prazo. A larva da espécie *Perca fluviatilis* foi exposta a partículas de microplástico, sua ingestão e acúmulo resultou na queda de crescimento, alterou a alimentação e o comportamento, ainda alterou os sentidos olfativos, o que culminou na suscetibilidade à morte por predadores (Lönnstedt e Eklöv, 2016).

2.4 Microplástico e o risco à saúde humana

Como exposto anteriormente, o microplástico tem a capacidade de persistir no ambiente e ser transferido de um nível trófico para outro, podendo chegar até o homem. Assim como a biota marinha e terrestre pode ser afetada pela ingestão do microplástico, os seres humanos ao serem expostos a tais poluentes também podem ser contaminados. Portanto, o homem pode entrar em contato com o microplástico através da inalação do mesmo (presente no ar) e através da ingestão de alimentos contaminados.

Assim estudos foram realizados no intuito de analisar os riscos de inalação de partículas de plásticos para a saúde humana. Em indústrias de tapetes onde os trabalhadores tem contato direto com produtos sintéticos, indentificou-se um excesso de incidência de cancro de intestino grosso em seus colaboradores (Vobecky et al., 1978).

Pauly et al. (1998) realizaram um estudo com o objetivo de saber se fibras celulósicas e plásticas eram encontradas nos pulmões de humanos, e se as fibras estivessem presentes nesse órgão, se elas estariam relacionadas com o cancro. O resultado do estudo mostrou que 13 das 17 lâminas histopatológicas do tecido pulmonar analisadas apresentavam fibras, assim, concluiu-se que as fibras celulósicas e plásticas biorresistentes e biopersistentes são agentes que contribuem para o risco do cancro de pulmão.

Eschenbacher et al. (1999) realizaram estudos em uma indústria de nylon (Canadá), onde os colaboradores apresentaram quadro de doença pulmonar intersticial relacionada ao trabalho. Seis dos colaboradores melhoraram após a remoção da exposição no local de trabalho, sem tratamento médico. Os outros seis colaboradores foram retirados do local de trabalho e precisaram de tratamento médico, ao retornarem tiveram recaída aos sintomas.

Estudo mais recente realizado por Prata (2018) mostrou as consequências da exposição de colaboradores em indústrias têxteis sintéticas e de PVC, que sofreram de dispneia e foram diagnosticados com resposta inflamatória das vias aéreas e intersticiais causadas por fibras e partículas plásticas.

Existe ainda o risco do microplástico servir como vetor de patógenos, que ao entrar em contato com seres humanos pode provocar doenças. Dentre os vetores patogênicos é possível encontrar larvas de mosquitos que transmitem a dengue e Zika vírus, e também podem criar locais propícios à proliferação de parasitas, que ao serem ingeridos podem causar doenças como a esquistossomose. Os riscos são aumentados quando a população está mais exposta, em locais que não apresentam saneamento básico e gestão de resíduos adequados ou após inundações (Vethaak e Leslie, 2016).

2.5 Unidades de separação de resíduos e a poluição atmosférica

Os resíduos produzidos nas cidades são separados para que possam ser reciclados. O processo de separação começa pelos consumidores, em suas casas ou estabelecimentos, em seguida é realizada a recolha seletiva que encaminhará os resíduos para uma empresa responsável pela triagem, para posteriormente direcioná-los para indústrias de reciclagem.

A unidade de triagem é dividida em quatro zonas principais, a pré-triagem, triagem, compactação e manuseamento. Em todas as etapas existem equipamentos e/ou colaboradores para realizarem o processo de separação de resíduos.

Na pré-triagem os resíduos passam por uma primeira análise e os que apresentam-se em grandes tamanhos ou que foram direcionados erradamente para esta unidade são rejeitados, é nesta etapa que também acontece a abertura de sacos maiores que contém resíduos no seu interior (Souza, 2016).

A triagem é a fase em que os resíduos provenientes da pré-triagem são separados de acordo com suas propriedades. Durante o processo de triagem há maior número de colaboradores, assim o risco de exposição à matéria particulada suspensa no ar é maior.

A mesa de triagem é uma esteira que recebe os resíduos provenientes da pré-triagem onde os colaboradores fazem a separação manual dos materiais de acordo com suas características, assim os colaboradores estão diretamente em contato com os resíduos, por esta razão, a mesa de triagem situa-se em uma sala fechada onde é permitido controlar parâmetros para melhorar o ambiente de trabalho dos operadores, a sala é climatizada, ventilada e odorizada (Rodrigues, 2009).

A terceira etapa da unidade de separação de resíduos é a compactação, necessária para diminuir o volume dos resíduos recicláveis e assim facilitar o manuseamento do mesmo (Souza, 2016). O perfurador de garrafas de plástico é um equipamento que permite que as garrafas sejam perfuradas, amassadas e tornam-as de fácil manipulação para serem encaminhadas à prensa de enfardar (técnica utilizada para prensar o material reciclável em forma de fardo) (Rodrigues, 2009).

A quarta e última etapa é o manuseamento que abrange desde a chegada dos resíduos até a saída para empresa de reciclagem, inclui a pesagem dos resíduos provenientes da recolha seletiva, assim como os equipamentos responsáveis pela alimentação e movimentação dos resíduos durante a triagem.

Assim, a unidade de triagem apresenta grande fluxo de resíduos que estão constantemente em movimento e em atrito com os equipamentos, o que provoca a desintegração e dispersão de partículas para o ar, incluindo os microplásticos que são gerados a partir da fragmentação dos plásticos. Deste modo, os colaboradores estão em contato direto (durante longos períodos) com grande quantidade de matéria particulada suspensa no ar, sendo expostos aos riscos provocados pela inalação e contato com tais poluentes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Local de amostragem

O objetivo do Centro de Triagem da LIPOR, é de realizar uma triagem mais fina dos materiais provenientes de circuitos de recolha seletiva de resíduos sólidos urbanos (Ecopontos, Ecocentros, circuitos de recolha Porta-a-Porta e circuitos especiais) de forma a serem enviados para a reciclagem.

O processo de triagem para a posterior valorização dos materiais ocorre em sete etapas: Alimentação e Pré-triagem, Prensagem de Materiais, Rolante, Triagem Automática, Triagem dos Rolantes, Triagem dos Planos, Triagem dos Aspirados (Figura 2).

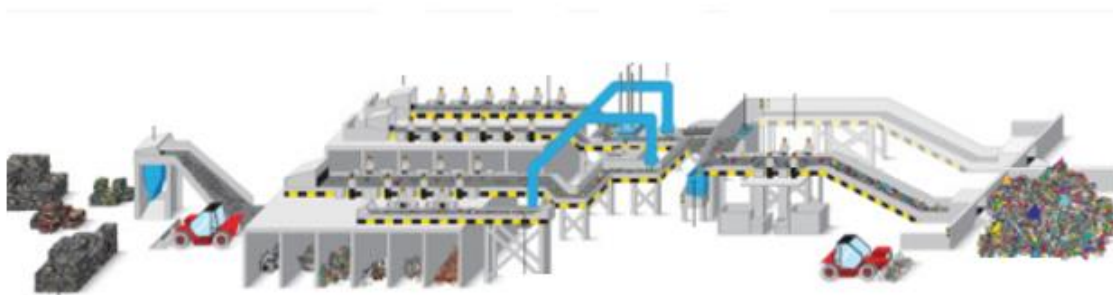


Figura 2: Centro de Triagem LIPOR
Fonte: LIPOR

Na Alimentação e Pré-Triagem os materiais provenientes da recolha seletiva são descarregados na zona de receção, onde ocorre uma vistoria para registar a qualidade dos resíduos. De forma doseada os materiais são descarregados na cabine de pré-triagem, onde é feita a separação de 3 fluxos (filme de grande dimensão, rejeitos de grande dimensão e outros materiais de grande dimensão). Depois os materiais são encaminhados a um Abre-sacos com a finalidade de homogeneizar o material.

Segue-se a Triagem Automática onde o separador balístico faz a separação dos materiais em 3 frações (finos-rolantes-planos) que passam, na etapa Rolante, por dois sistemas de triagem automáticas, um que é de aspiração (aspira os materiais leves e flexíveis) e o outro é o eletroímã

(separa os metais ferrosos e os encaminha para serem prensados e levados para a indústrias de recicláveis).

Na etapa Triagem dos Rolantes os materiais chegam a uma cabine, que consiste em duas linhas paralelas com até 6 colaboradores por linha, onde há triagem de 4 materiais, PET (Polietileno tereftalato) – PEAD (Polietileno de alta densidade) – Plásticos Mistos – ECAL (embalagens de cartão para alimentos líquidos). O material restante, alumínio e rejeitados continuam nas linhas onde posteriormente o alumínio é separado por um fluxo magnético e o restante é considerado rejeitado do processo.

Na Triagem dos Planos os materiais mais leves e flexíveis são aspirados e o restante é encaminhado para a linha de triagem onde há um ou dois colaboradores que retiram embalagens e filmes, o restante dos resíduos é considerado rejeitado.

Para finalizar, a Triagem dos Aspirados é a etapa que os resíduos leves e flexíveis que foram aspirados são encaminhados até o separador de ar rotativo. A linha de triagem dos aspirados poderá ser ocupada por até doze colaboradores, nessa linha são separados filmes, embalagens, papéis e rejeitados.

A Prensagem de Materiais é a última etapa onde o resíduo que chega da cabine de triagem é compactado em fardos de 1m³ e então encaminhados para indústrias recicladoras.

Todas as informações referentes a Valorização Multimaterial na LIPOR foram obtidas no site: <https://lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-multimaterial/>.

3.2 Amostragem

O protocolo de amostragem, iniciou-se com um ensaio preliminar para avaliar a concentração de matéria particulada total presente no ar em diferentes pontos do processo de triagem: a entrada da centro de triagem, o escritório, a cabine de triagem dos aspirados e próximo do separador balístico. Esta avaliação permitiu identificar o possível local mais problemático face à concentração de microplástico no ar.

Em cada local, a amostragem foi efetuada ao longo de 5h (entre às 9:20 e 14:20h). Após análises dos resultados preliminares, optou-se por efetuar uma amostragem mais pormenorizada na cabine de triagem dos aspirados (Figura 3).

Neste ambiente o número de trabalhadores varia entre 10 e 12, existem dois turnos, de 7h às 15h e de 15h às 23h. O turno escolhido para realizar a amostragem foi o primeiro, durante este turno há intervalos onde não ocorre nenhum tipo de atividade na cabine (de 9:30 às 9:45 e de 12h às 12:30)



Figura 3: Cabine de triagem dos aspirados LIPOR
Fonte: LIPOR

O equipamento utilizado para recolher as amostras foi o monitor de partículas Haz-Dust modelo SKC EPAM-5000. Este equipamento combina técnicas tradicionais de filtro com métodos de monitoramento em tempo real de amostragem de matéria particulada presente no ar e está projetado para aplicações ambientais e de qualidade do ar interno (Figura 4).

As partículas de poeira são atraídas para a parte superior do sensor e são detectadas uma vez a cada minuto. As concentrações de poeira são instantaneamente calculadas e armazenadas na memória para posterior análise. O ar passa ainda através do filtro de PTFE (politetrafluoretileno) de 47 mm de diâmetro e porosidade 2.0 μm .



Figura 4: Equipamento Haz-Dust utilizado na amostragem do ar
Fonte: User's guide

O Haz-Dust foi configurado de forma a recolher as partículas totais em suspensão no ar (TSP-L), a cada minuto durante 5 h/dia. Foi programado para iniciar a amostragem às 9:20 h e terminar às 14:20 h ao longo de 10 dias.

Após a recolha diária, o filtro foi retirado do equipamento e armazenado em uma Placa de Petri lacrada e encaminhada ao laboratório para análises.

3.3 Análises laboratoriais

Nesta etapa foi efetuada uma análise da morfologia, através de microscopia ótica e caracterização química, através de espectroscopia Raman, das partículas de microplástico amostradas do ar da cabrine de triagem dos aspirados.

3.3.1 *Microscópio óptico*

Foi realizada a caracterização visual das partículas de microplásticos de acordo com sua cor e forma utilizando o critério de Hidalgo-Ruz et al. (2012). Para isso, utilizou-se um microscópio óptico LEICA DMLB com uma câmera acoplada LEICA ICC50 HD. Nesta análise apenas se caracterizaram as partículas quando havia grau de certeza de serem fragmentos e grânulos de microplásticos, outras partículas em que existia alguma incerteza sobre sua natureza foram ignoradas.

Cada filtro de PTFE foi cortado ao meio para facilitar a análise visual, cada metade foi dividida em 11 linhas paralelas equidistantes em 4mm de distância que foram utilizadas como guias com vista à identificação de partículas de microplástico (Figura 5). Assim, cada linha foi percorrida verticalmente em toda a superfície e utilizou-se a objetiva de 40x para identificar, fotografar e contabilizar as partículas presentes.

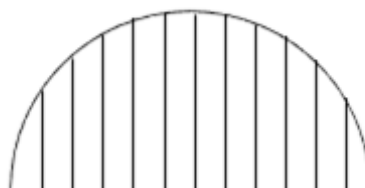


Figura 5: Exemplificação de como o filtro PTFE foi dividido para análise no microscópio óptico
Fonte: Arquivo pessoal

O software ImageJ (Schneider et al., 2012) foi utilizado para calcular a área de cada partícula de microplástico contabilizada e o diâmetro equivalente da partícula (1).

$$\text{Diâmetro equivalente da partícula} = (\text{área das partículas projetadas} / \pi)^{-1/2} \times 2 \quad (1)$$

3.3.2 *Análise estatística*

Para análise estatística foram utilizados os programas Excel e IBM SPSS STATISTICS 26. Os dados adquiridos na análise microscópica das partículas de microplástico foram descritos por tamanho, forma e cor e analisados como somatório de todo o período de amostragem e separadamente por dia de amostragem. Foram elaborados histogramas e diagramas de caixa de bigodes, no intuito de efetuar a caracterização das partículas. Os Histogramas estão apresentados com escala logarítima para permitir melhor visualização dos dados e os diagramas de caixa de bigodes permitiram a identificação e eliminação dos valores outliers.

Foi efetuada uma Análise de Variância (One-way ANOVA) seguida de um teste pós-hoc de Tukey para verificar se existem diferenças estatística significativas entre o diâmetro equivalente das partículas de microplástico de acordo com a cor, forma e os dias de recolha das amostras.

3.3.3 *Espectroscopia Raman*

Espectroscopia Raman é uma técnica utilizada na identificação, caracterização e classificação de partículas, oferece alta flexibilidade, especificidade estrutural e alta resolução espacial, podendo apresentar-se minimamente invasiva à partícula analisada.

No presente estudo, foi utilizado um XploRA ONE™ da Horiba Jobin-Yvon que combina um microscópio óptico com um laser Raman que possibilita a focagem da partícula e a sua análise em conjunto. O feixe incidente perpendicular ao plano da amostra é focalizado através da lente do microscópio, que também coleta a radiação dispersa Raman na geometria de dispersão traseira. O sinal Raman é detectado através de um dispositivo de carga acoplada (CCD).

Os espectros das partículas foram obtidos diretamente no filtro de PTFE. Espectros de um filtro limpo foram efetuados para identificar possível interferência da matriz de amostragem nos espectros das partículas. O microscópio Raman foi programado para adquirir espectros utilizando o laser 785nm (a potência máxima variou de acordo com a cor da partícula que estava

sendo analisada) e ampliação 50x, o tempo de aquisição foi de 5s com 20 acumulações, limitação da aquisição do espectro à zona entre 400 - 2000 cm^{-1} com resolução de 1 cm (Figura 6).

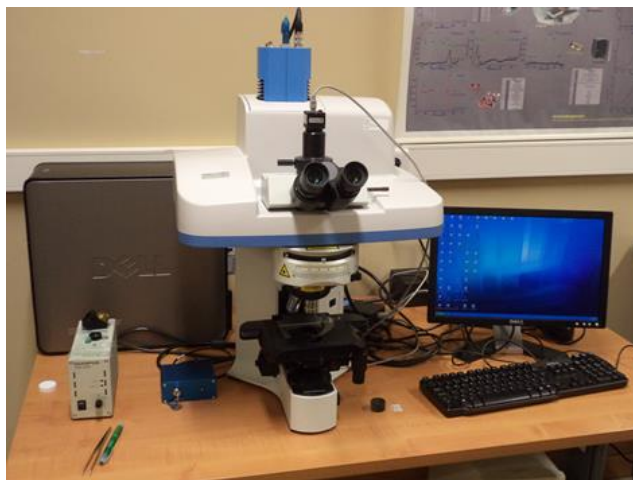


Figura 6: Microscópio Raman utilizado na caracterização das partículas de microplástico amostradas na cabine de triagem dos aspirados
Fonte: Arquivo pessoal

Os espectros resultantes foram processados antes de serem comparados aos espectros de referência. Utilizando o software KnowItAll (Raman ID Expert) da BioRad, foi realizada correção da linha de base, normalização a intensidade 100 com a utilização da ferramenta “normalize” e a fim de reduzir o ruído e melhorar a qualidade do espectro sem perder informações espectrais subtis foi utilizada a função “smooth”. Em seguida, os espectros resultantes foram comparados com os espectros de referência existentes na base de dados para determinar a correspondência mais próxima da composição química das partículas em análises (Figura 7).

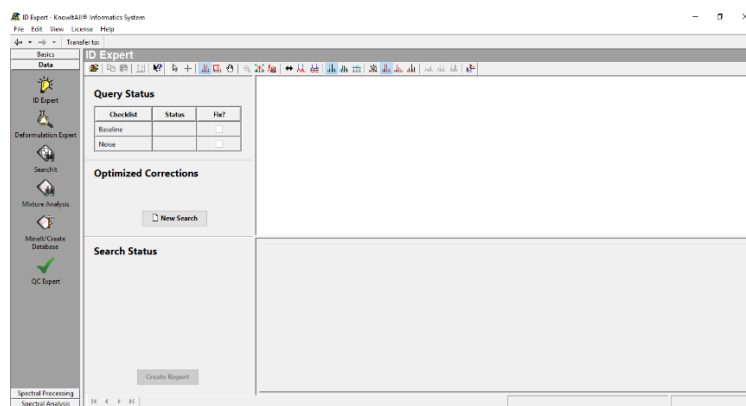


Figura 7: Software BioRad KnowItAll (Raman ID Expert) layout utilizado na tentativa de identificação dos espectros obtidos nas partículas de microplástico amostradas na cabine de triagem dos aspirados
Fonte: Software BioRad KnowItAll

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise prévia

Efectuaram-se duas amostragens prévias da concentração de matéria particulada total em suspensão no ar (PM_T) em diferentes locais no armazém de valorização multimaterial com duração de 5h/local: o escritório, a linha de triagem dos aspirados, o separador balístico e a entrada do centro de triagem.

Os dados recolhidos pelo Haz-Dust estão expostos na tabela 1. É possível notar que o local que apresentou a maior média diária de PM_T foi próximo ao separador balístico e a menor no escritório.

Tabela 1: Análise prévia da concentração de matéria particulada total em suspensão no ar em $\mu m/m^3$ (mínimo, máximo e a média) referente a cada local de amostragem.

Local	Concentração matéria particulada total ($\mu m/m^3$)		
	Mínimo	Máximo	Médio
Escritório	2	27	9
Linha de triagem dos aspirados	17	97	35
Separador Balístico	31	601	63
Entrada do centro de triagem	18	102	40

Devido ao baixo nível de PM_T (média de $9 \mu m/m^3$) o escritório foi o primeiro local a ser excluído para futuras análises, tais níveis são justificados pelo isolamento que a sala apresenta dos locais onde ocorre o processo de triagem.

Em seguida foi realizado mais uma amostragem por 5 horas diárias na linha de triagem dos aspirados, no separador balístico e na entrada do centro de triagem de modo a confirmar que a concentração de PM_T obtidas na primeira amostragem se mantinham ou eram valores excepcionais decorrentes de uma atividade específica que poderá ter ocorrido nesse dia.

Tabela 2: Segunda análise prévia da concentração de matéria particulada total em suspensão no ar em $\mu m/m^3$ (mínimo, máximo e a média) referente a cada local de amostragem.

Local	Concentração matéria particulada total ($\mu m/m^3$)		
	Mínimo	Máximo	Médio
Linha de triagem dos aspirados	19	182	40
Separador Balístico	14	122	43
Entrada do centro de triagem	2	107	53

Os resultados obtidos nesta segunda amostragem não foram concordantes com a primeira (Tabela 2), verificando-se que o local que apresentou a maior média diária de PM_T foi agora observado à entrada do centro de triagem, não obstante a cabine de triagem dos aspirados registou o pico máximo de concentração de PM_T e valores sempre acima dos $19 \mu m/m^3$.

O alto valor da média diária de PM_T no ar na entrada do centro de triagem pode ser justificada por ser o local que recebe os resíduos vindos da recolha seletiva, há intensa movimentação de camiões e máquinas pesadas para realizar o processo de encaminhamento dos materiais para triagem. Apesar da intensa movimentação diária, os valores mínimos de concentração de PM_T foram próximos ou inferiores aos locais de triagem dos aspirados e do separador balístico. Acresce o facto que o número de colaboradores presente neste ambiente é reduzido e por estas duas razões este local foi descartado para futuras análises.

Como já exposto, o separador balístico é o equipamento que realiza a separação dos materiais em 3 frações (finos-rolantes-planos), o que conseqüentemente culmina na grande dispersão de partículas. Apesar da média de PM_T ser uma das mais elevadas (63 e $43 \mu m/m^3$), no local onde o separador balístico funciona não estão presentes colaboradores, por este motivo futuras recolhas não foram realizadas neste espaço.

A linha de triagem dos aspirados é onde ocorre a separação manual dos materiais leves. A intensa movimentação dos colaboradores provoca a dispersão de partículas para o ar, a média nos dois dias de amostragem foram de 35 e $40 \mu m/m^3$ respectivamente. No entanto, este local existem entre 10 e 12 trabalhadores a laborar continuamente, e que são instruídos pela empresa a usar equipamentos de proteção, mesmo assim é possível que em alguns momentos evitem utilizá-los devido ao desconforto.

É importante ressaltar que o Sistema de Gestão e Segurança e Saúde no Trabalho da LIPOR está certificado de acordo com o referencial normativo OHSAS 18001:2007/ NP 4397:2008 (LIPOR).

4.2 Caracterização na cabine de triagem dos aspirados

4.2.1 *Matéria particulada total em suspensão no ar (PM_T)*

Com base nos resultados das amostragens prévias na cabine de triagem dos aspirados, este local foi selecionado para um estudo mais completo de monitorização da concentração de

PM_T e caracterização das partículas de microplástico em suspensão tendo em mente como objetivo a proteção da saúde humana. A recolha de dados decorreu por 5 horas ao longo de 10 dias (13 de março a 12 de abril).

A concentração média de PM_T variou entre 35 $\mu\text{m}/\text{m}^3$, valor registado nos dias 29 de março e 12 de abril, e 15 $\mu\text{m}/\text{m}^3$, registado a 3 de abril (Figura 8). Registou-se um valor mínimo de PM_T por minuto de 2 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ (21 de março e 3 de abril) e máximo de 428 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ (28 de março).

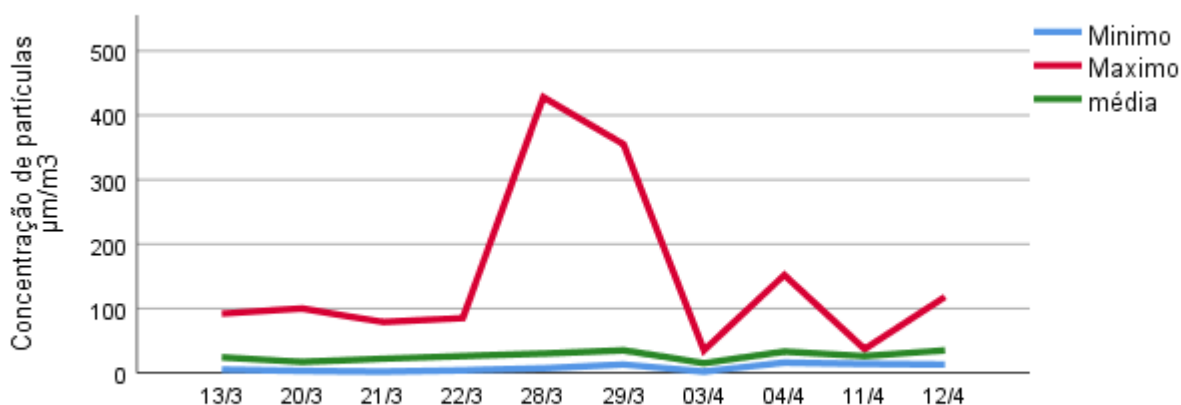


Figura 8: Concentração de matéria particulada suspensa no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

De acordo com a Legislação Portuguesa (Portaria 353-A/2013), o valor médio diário do limite de partículas em suspensão com diâmetro equivalente menor que 10 μm é de 50 $\mu\text{m}/\text{m}^3$, não havendo valor na legislação para PM_T. Mesmo assim a linha de triagem dos aspirados está abaixo do limite estabelecido por lei o que resultaria em concentrações de matéria particulada no local de trabalho em conformidade com a legislação.

Foi efetuado o cálculo do somatório diário da concentração de partículas totais em suspensão medidas por minuto (Figura 9). A concentração total de partículas variou entre 10.578 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ registadas no dia 29 de março e 4.489 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ registada em 3 de abril. Também o dia 12 de abril registou uma concentração total elevada (10.538 $\mu\text{m}/\text{m}^3$) e o dia 20 de março a segunda concentração total mais baixa (5.218 $\mu\text{m}/\text{m}^3$).

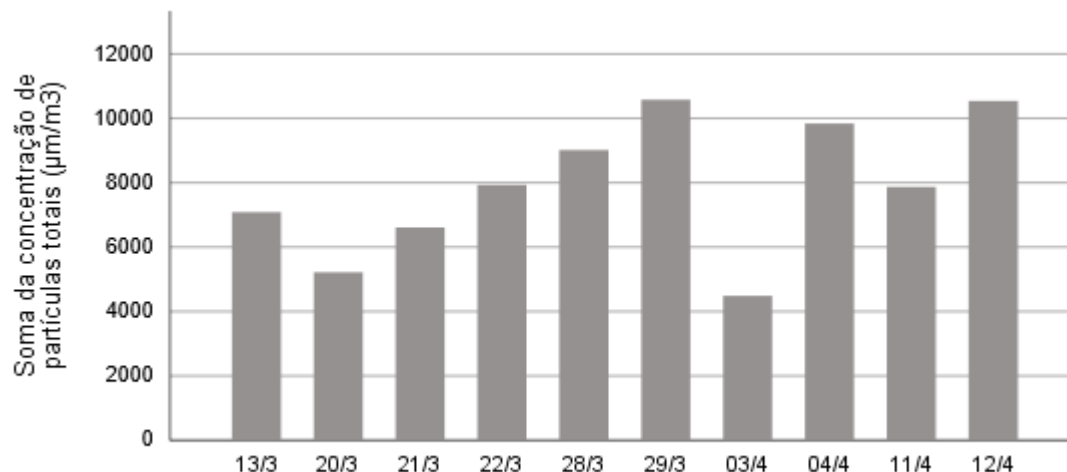


Figura 9: Soma diária da fração total de matéria particulada suspensa no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Foram fornecidos pela LIPOR a quantidade de material processado na unidade de valorização multimaterial durante os dias amostrados (referente ao primeiro turno de atividade de 7h às 15h) (Figura 10). De acordo com os dados é possível observar que não houve relação positiva entre a quantidade de partículas aspiradas pelo Haz-Dust com a quantidade de material processado por dia. Este fato pode estar relacionado à natureza dos materiais, dependendo do material que foi processado pode apresentar maior ou menor possibilidade de desintegrar e liberar micropartículas. Além disso, o material processado diz respeito a todo tipo de resíduo que entrou na unidade de valorização multimaterial, assim estes valores não correspondem com a quantidade de resíduos triados na cabine dos aspirados. Ademais, o número total de partículas pode estar relacionado com outras atividades na cabine que não estejam diretamente relacionadas com o material processado e que possam ser transportadas do exterior quando a cabine é aberta.

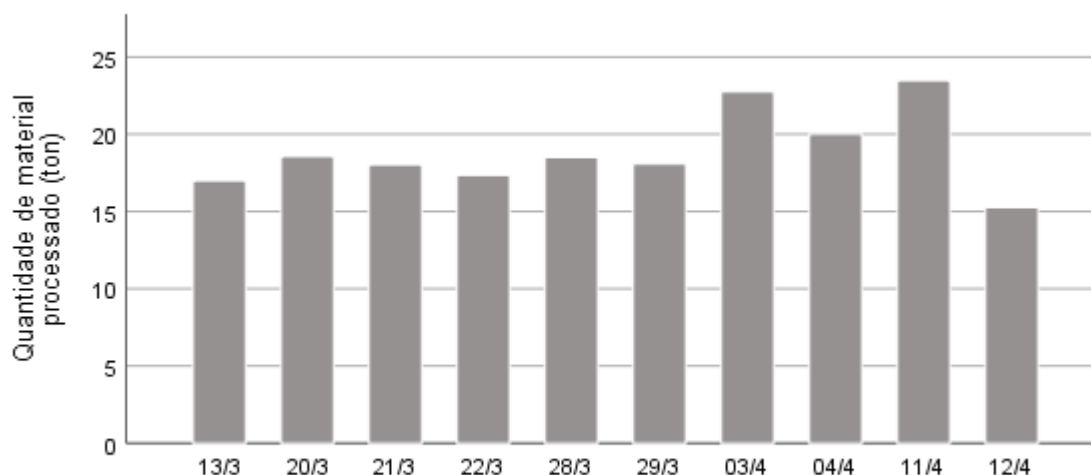


Figura 10: Quantidade de resíduos processados (toneladas) ao longo do estudo no centro de triagem LIPOR

4.2.2 Caracterização das partículas de microplástico

Em todos os dias de amostragem deste estudo foram encontradas partículas de microplástico em suspensão no ar. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados por Klein e Fischer (2019), Cai et al. (2017) e Dris et al. (2015) que realizaram amostragem em Hamburgo, Dongguan e Paris respectivamente. Nos estudos realizados por Dris et al. (2015) e de Cai et al (2017) a forma dominante das partículas identificadas como microplástico foi a fibra, já o estudo realizado por Klein e Fischer (2019) detectou maior quantidade de fragmento.

No presente estudo era expectável encontrar microplástico no ar em concentrações consideráveis devido ao local da amostragem apresentar grande movimentação de resíduos, o que favorece a dispersão de pequenas partículas para a atmosfera, como já exposto. Além disso, o microplástico por ter tamanho reduzido e baixa densidade é facilmente transportado no ar (Dris et al., 2016).

Com a utilização do microscópio óptico foi realizada caracterização visual das partículas de microplásticos. Estas partículas numa primeira abordagem foram agrupadas por cor e forma. As cores observadas foram: amarelo, azul, rosa, transparente e mix (mistura de cores), já as formas foram identificadas como aglomerado, oval, esférico, cuneiforme, retangular e triangular com base nas suas dimensões (Figura 11).

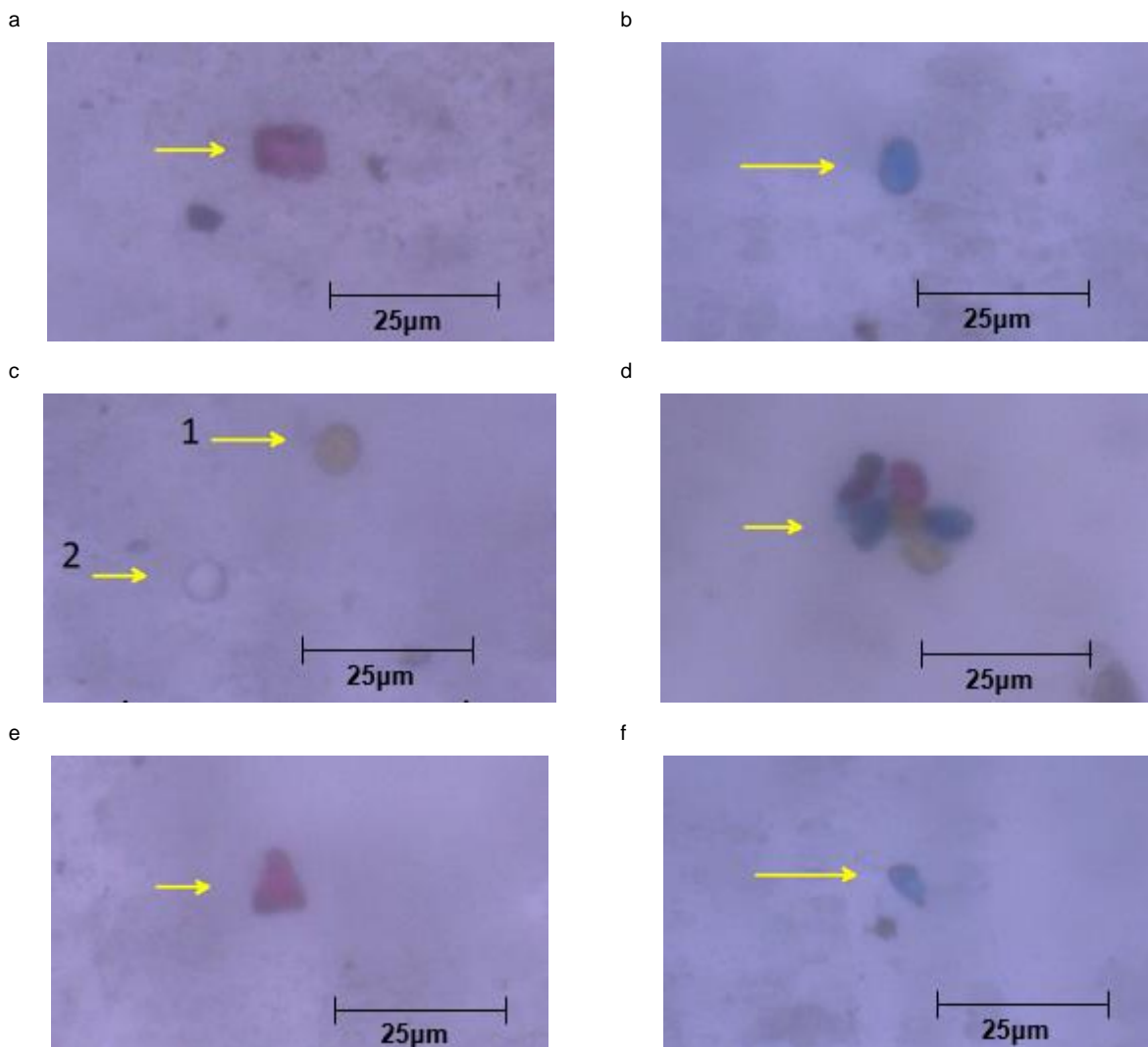


Figura 11: Cores e formas dos microplásticos suspensos no ar amostrados ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR. 11a Microplástico rosa retangular; 11b Microplástico azul oval; 11c Microplástico 1 amarelo esférico e Microplástico 2 transparente esférico; 11d Microplástico mix aglomerado; 11e Microplástico rosa triangular; 11f Microplástico azul cuneiforme.

Entre as distintas formas observadas, as mais comuns foram a forma esférica (43%), seguido de oval (27%) (Figura 12). Esta tendência de um domínio de partículas com formato circular pode ser justificada pelo facto de a matriz de amostragem ser o ar e por isso as partículas em suspensão usualmente apresentam formas aerodinâmicas que permitem que se mantenham em suspensão e sejam transportadas. Também pode estar relacionada pela análise ser restrita a fragmentos e grânulos. Um estudo realizado por Hilal e Al-Najjar (2009) nas praias do mar vermelho, indica que grânulos de microplásticos normalmente são circulares.

A forma aglomerado apresentou uma representatividade de 26%, sendo o terceiro tipo com maior expressão. Este facto pode ser justificado pela existência de polímeros condutores

que apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e semicondutores, o que provocou a união de um ou mais microplásticos (Maciel, 2012).

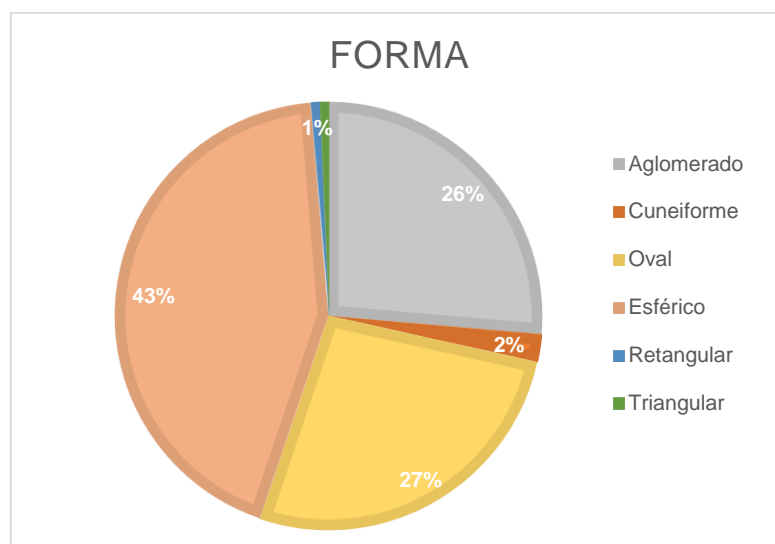


Figura 12: Percentagem de microplástico nas formas: aglomerado, cuneiforme, oval, esférico, retangular e triangular referente à fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

As cores predominantes nos microplásticos foram a rosa (39%), azul (31%) e transparente (18%) (Figura 13). As micropartículas escuras não foram contabilizadas pois em observações ao microscópio óptico, não foi possível a sua distinção das partículas de matéria orgânica. No entanto partículas de microplástico de cor preta/muito escura são expectáveis de ser também encontradas em suspensão no ar dado que uma parte dos sacos de plástico utilizados para o lixo são de cor preta.

De acordo com Dehaut et al. (2019) as partículas amarelas, rosas, vermelhas e azuis tem maior probabilidade de serem sintéticas comparadas com as brancas, transparentes e escuras. Um estudo realizado por Lenz et al. (2015) obteve maior taxa de sucesso na identificação visual das partículas de cores azuis, verdes e vermelhas (respectivamente).

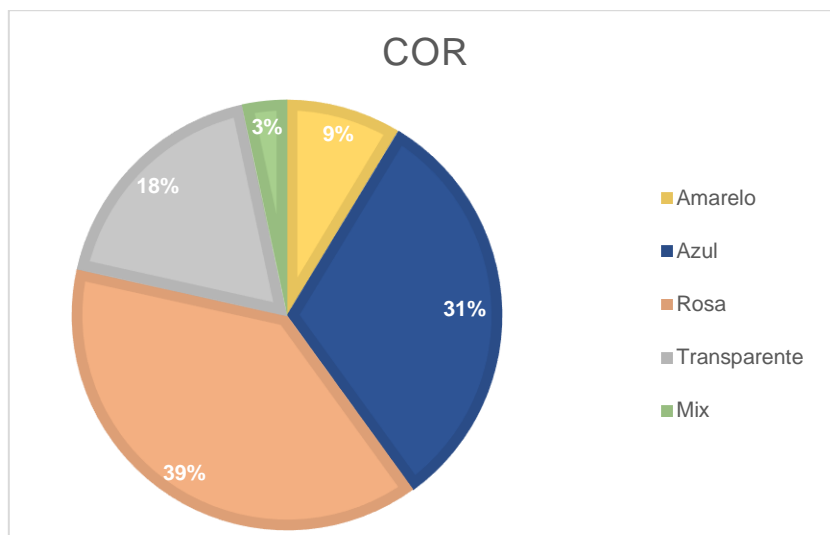


Figura 13: Percentagem de microplástico nas cores amarelo, azul, rosa, transparente e mix presentes na fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Na figura 14 é possível observar o número de partículas de microplástico identificadas em relação com a cor e a forma. Já se tinha observado que as partículas com formato circular dominavam, no entanto foi possível verificar que as partículas de cor rosa, azul e transparente apresentam tendencialmente forma esférica, no entanto as de cor amarela variam quase equivalentemente entre forma esférica, oval e aglomerado. Também que as partículas de cor azul e rosa de forma oval e aglomerado encontram-se em quantidade semelhante.

O resultado mostrou ainda que partículas constituídas por várias cores não foram encontradas nas formas cuneiforme, retangular e triangular, e nas formas oval e esférico houve pouca expressão (apenas dois microplásticos mix em cada). Assim é possível concluir que a cor mix está diretamente relacionada com a forma aglomerada e corroborar que estas partículas devem resultar, provavelmente, de processos secundários de formação através de adesão e aglomeração de partículas de microplástico de menores dimensões em suspensão.

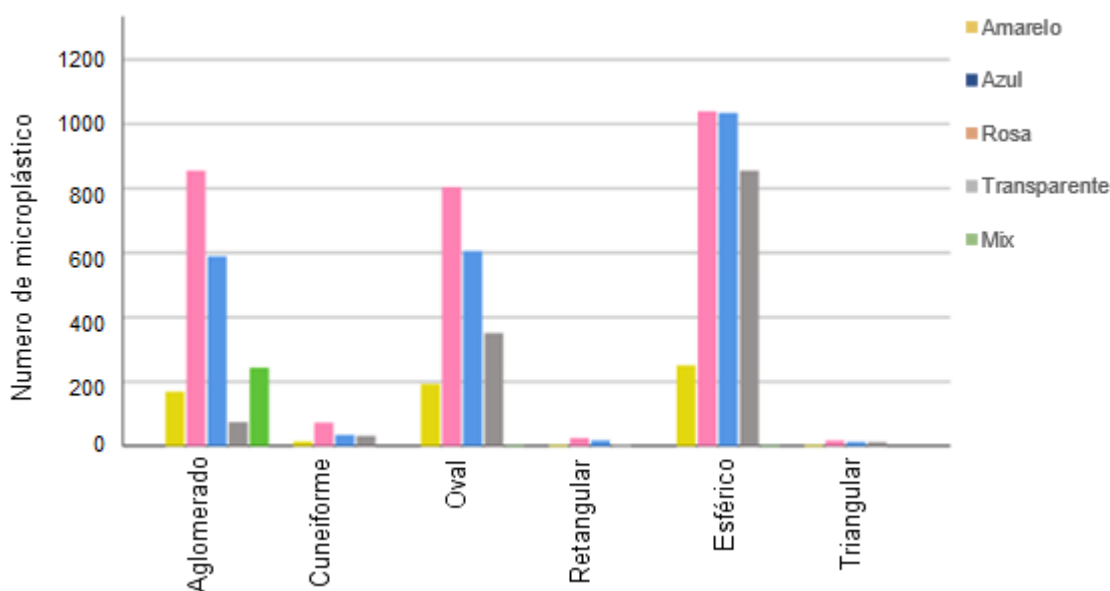


Figura 14: Relação entre as cores e as formas dos microplásticos referente a fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Após a análise no microscópio óptico foi também determinado o número total de fragmentos/grânulos de microplásticos observados por dia (Figura 15). O dia 04 de abril foi o que apresentou maior número de partículas de microplásticos, totalizando 1965, enquanto o dia 12 de abril foi o que apresentou menor número de microplástico (306). A quantidade de microplástico não está diretamente relacionado com a quantidade de partículas totais amostradas pelo Haz-Dust. Isso pode ser explicado porque o equipamento está programado para aspirar todo tipo de micropartícula em suspensão no ar. O dia 29 de março, por exemplo, que apresentou maior quantidade de partículas absorvidas não teve a maior representação de microplástico.

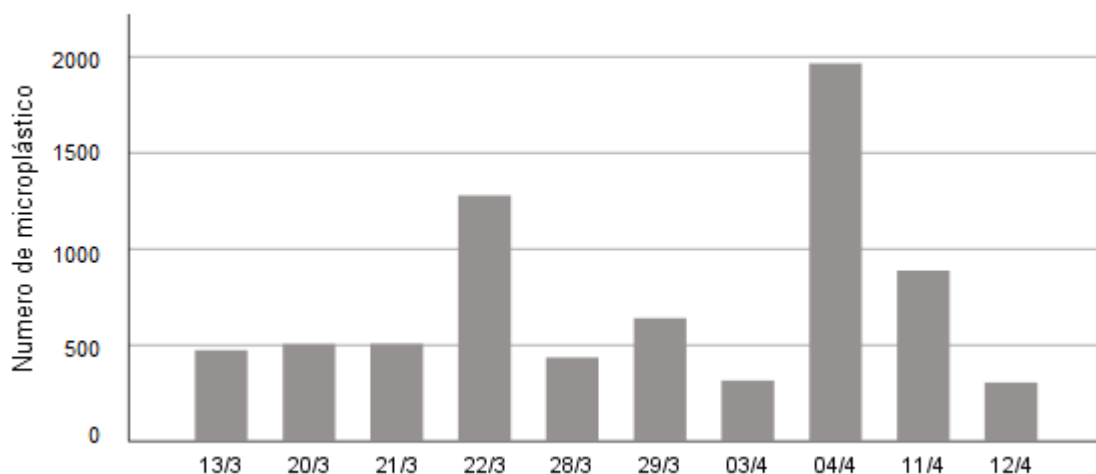


Figura 15: Soma diária da fração total de microplástico suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Verificou-se a existência de variações entre os dias no número total de microplásticos de cada uma das diferentes cores (Figura 16).

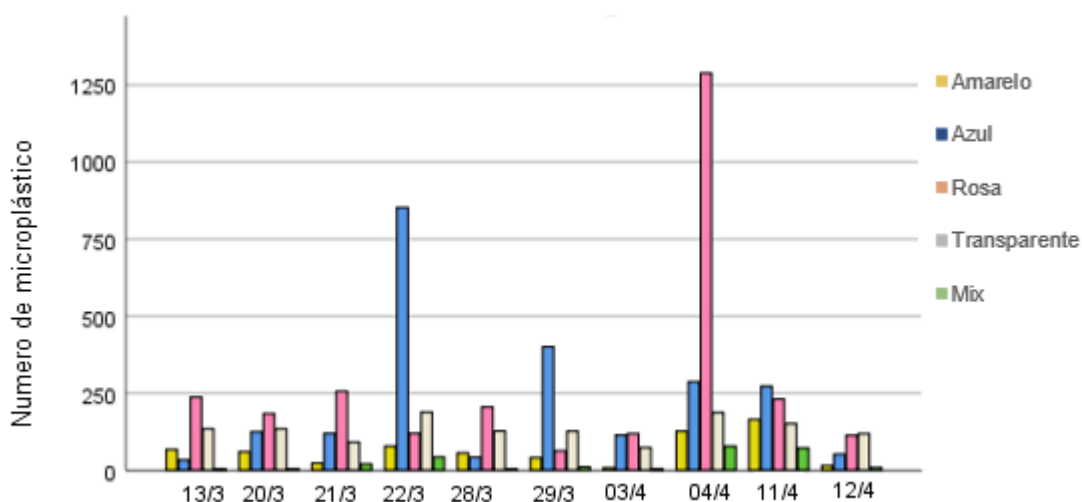


Figura 16: Soma diária do número de partículas de microplástico referente a cada cor suspenso no ar amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Em seis dos dez dias de amostragem a cor predominante foi o rosa (13, 20, 21 e 28 de Março e 3 e 4 de abril), nos dias 22 e 29 de março e 11 de abril foi a cor azul, e no dia 12 de abril a cor transparente. Em todos os dias a menor representação foi a mix (mistrura de cores). Estas variações podem estar relacionadas com o tipo de plásticos que estão a ser separados, no entanto não se conseguiu obter informação acerca das cores dominantes que deram entrada em cada dia na unidade de valorização.

Relativamente à forma, a mesma tendência foi observada com variações entre os dias no número de microplásticos por tipo de forma.

Nos dias 13, 20, 22 e 29 de março, 03, 4, 11 e 12 de abril a forma mais predominante foi a esférica, os dias 21 e 28 de março a forma dominante foi o aglomerado e oval respectivamente. Em todos os dias as formas cuneiformes, retangulares e triangulares foram as de menor expressão, sendo que no dia 3 de abril não houve nenhum microplástico com forma retangular e no dia 12 de abril não houve nenhum microplástico com forma triangular (Figura 17).

Estas variações podem estar relacionadas com a composição dos plásticos que estão a ser separados, que poderão apresentar maior ou menor resistência a serem fraturados.

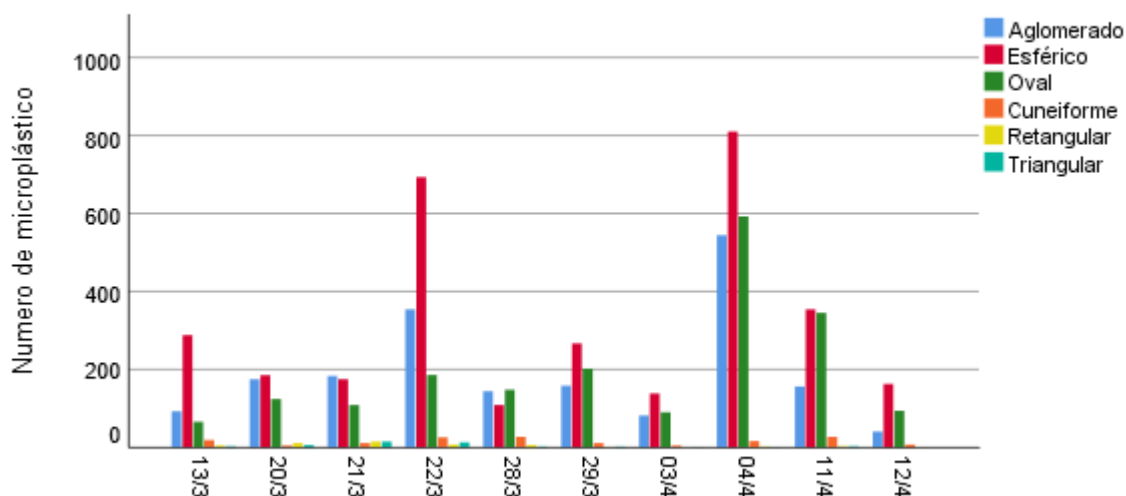


Figura 17: Soma diária do número de microplástico referente a cada forma suspenso no ar amostrada ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Com a utilização do software ImageJ foi possível calcular o diâmetro equivalente de cada partícula de microplásticos contabilizada. O valor médio do diâmetro equivalente das partículas de microplástico foi de 7,38 μm , isto é encontram-se na fração inferior a 10 μm que é a que está legislada no âmbito da qualidade do ar interior e higiene e segurança no trabalho (Figura 18a). Não foi encontrado nenhum outro estudo realizado na atmosfera que tenha identificado microplásticos com essa média de tamanho reduzido, o que pode ser explicado pela forma de recolha da amostra (ar aspirado e em ambiente industrial) e também pelo fato das amostras não serem tratadas antes da identificação, assim não existiu o risco de perda de parte da amostra. Deve-se também ressaltar a questão do limite de deteção do microscópio óptico, sendo expectável existir partículas de microplástico com dimensões sub-micrónicas que não consigam ser detetadas utilizando esta metodologia de análise e devido a porosidade do filtro (2 μm).

No Figura 18b está representado um histograma que mostra a frequência de partículas de microplástico por diferentes classes de dimensão (diâmetro equivalente). Como pode ser observado o maior número de partículas contabilizado situa-se na classe de dimensão do diâmetro equivalente entre 6 μm e 8 μm , a menor partícula de microplástico apresenta um diâmetro equivalente de 2,38 μm e o maior de 43,72 μm .

São raros os estudos efetuados sobre a caracterização de partículas de microplásticos no ar. No entanto trabalhos realizados em Hamburgo, em ambiente aberto com utilização de amostradores de precipitação contabilizou 133 partículas de fibras e 2492 fragmentos de microplásticos, sendo que aproximadamente 76% dos fragmentos tinham tamanho inferior à 63 μm (Klein e Fischer, 2019). O estudo realizado por Vianello et al. (2019) simulando a exposição do homem às partículas de microplásticos em ambiente fechado identificou 13% de fibras e 87% de fragmentos, os microplásticos mais abundantes na dimensão principal foi de 36 μm . Já o estudo realizado por Allen et al. (2019) sobre o transporte atmosférico e deposição de microplástico em uma montanha remota nos Pirenéus Franceses identificou que mais de 50% dos fragmentos de microplásticos tinham tamanhos inferiores à 25 μm .

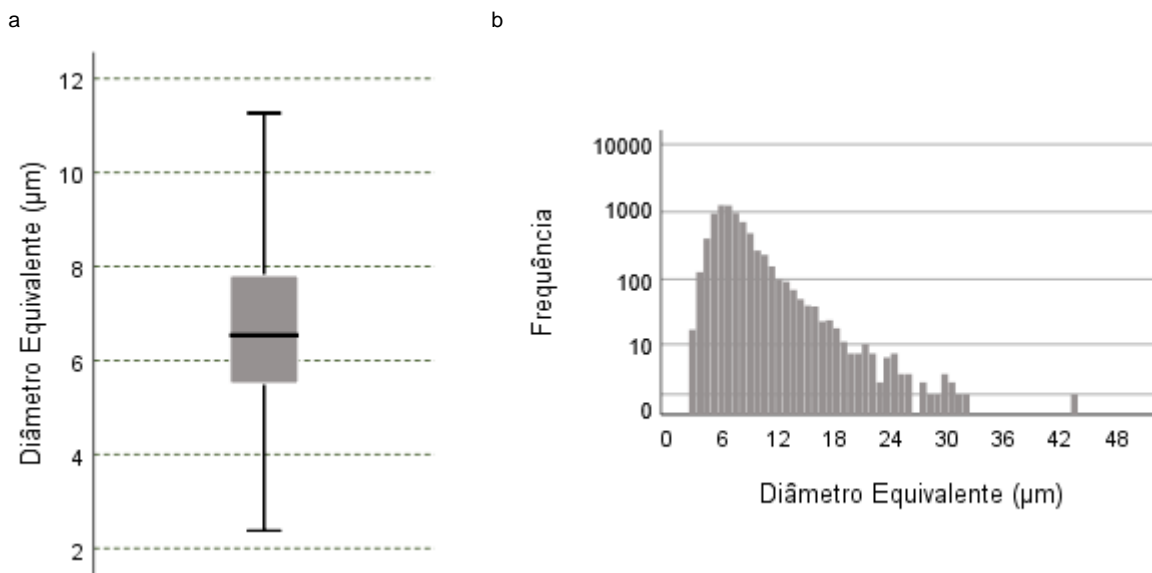


Figura 18: Média e dispersão do diâmetro equivalente das partículas de microplástico suspensas no ar (a) e distribuição da frequência do diâmetro equivalente das partículas de microplástico suspensas no ar (b) ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Com base nos dados recolhidos no presente estudo efetuou-se uma análise de frequência do diâmetro equivalente das partículas de microplástico contabilizadas de acordo com a sua

forma e cor e de acordo com o dia de amostragem e uma análise de variância (ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey) para verificar se existiam diferenças significativas.

Em relação à forma das partículas de microplástico foi possível observar que as formas oval e esférica apresentam curvas de distribuição bastante semelhantes relativamente ao seu diâmetro equivalente (Figura 19). As partículas aglomeradas apresentaram maiores tamanhos, enquanto que as esféricas apresentaram menor. No entanto verifica-se um maior coeficiente de achatamento nos aglomerados comparativamente com as outras formas o que indica que estas partículas resultam da união de 2 ou mais fragmentos/grânulos de microplásticos de dimensões bastante reduzidas (Figura 19).

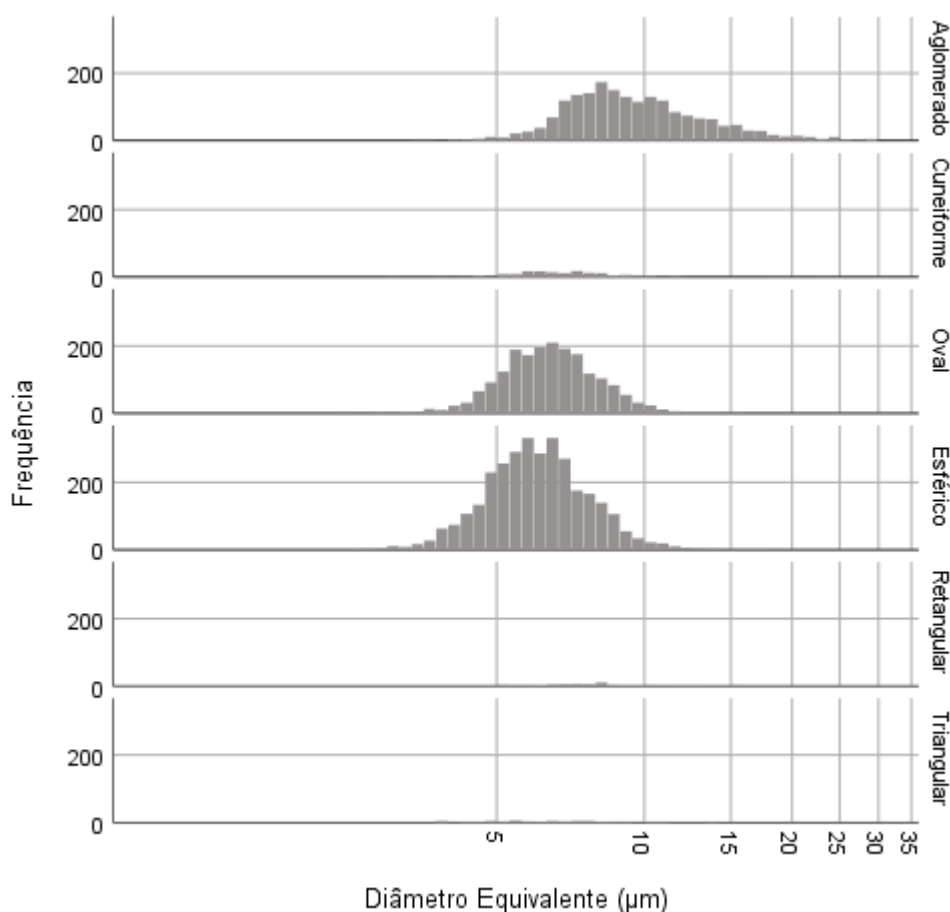


Figura 19: Frequência de microplásticos com relação entre a forma e o diâmetro equivalente amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Os resultados mostraram que o diâmetro equivalente médio das partículas com forma aglomerada é significativamente superior ao diâmetro das demais formas (Figura 20). Também,

não existem diferenças significativas entre o diâmetro médio das partículas esférica, triangular e oval, entre cuneiforme e oval e entre cuneiforme e retangular.

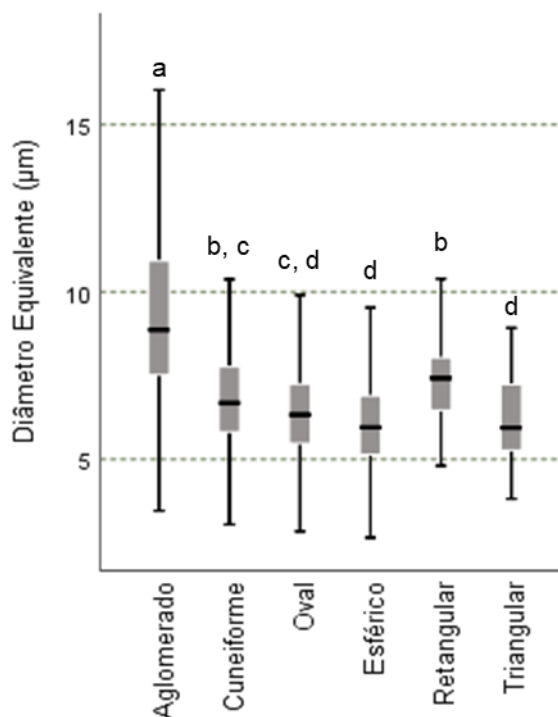


Figura 20: Relação entre a forma e o diâmetro equivalente médio dos microplásticos suspensos no ar amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR. As letras diferentes correspondem a diferenças estatisticamente significativas de acordo com a ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey com $p < 0,05$.

Em relação à cor, os microplásticos que são compostos por mais de uma cor (mix) são os que apresentam o maior diâmetro equivalente médio, sendo na totalidade correspondentes as partículas aglomeradas e por isso apresentam uma distribuição semelhante à observada para estas últimas (Figura 21 e Figura 22). Os microplásticos de cor rosa e amarelo apresentam tamanhos estatisticamente semelhantes, enquanto os microplásticos transparentes, azuis e mix mostram ter diferenças significativas no diâmetro equivalente médio, sendo que o mix apresentou os maiores tamanhos e o transparente os menores. De facto, existe uma variabilidade significativamente maior no diâmetro equivalente médio entre as diferentes cores das partículas do que as formas, o que pode dar indicação sobre a dureza ou resistência ao desgaste.

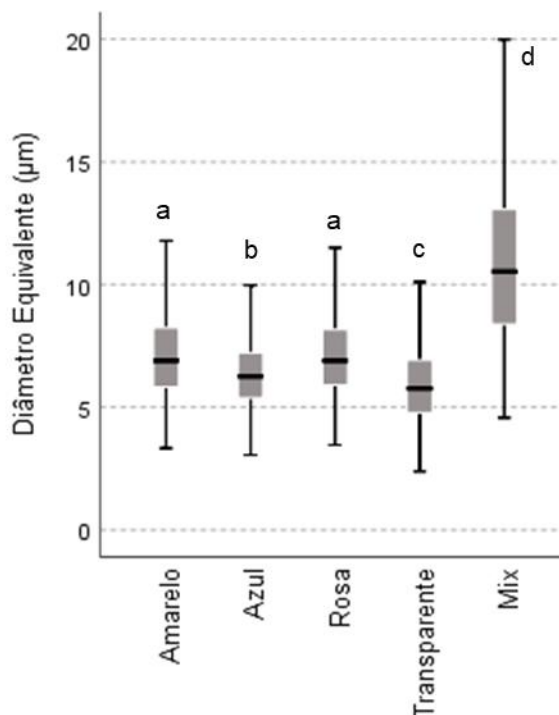


Figura 21: Relação entre a cor e o diâmetro equivalente médio dos microplásticos suspensos no ar amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR. As letras diferentes correspondem a diferenças estatisticamente significativas de acordo com a ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey com $p < 0,05$.

No histograma da Figura 22 é possível observar que as cores amarelo, azul, rosa e transparente apresentam maior frequência de partículas abaixo dos 10 µm, comparativamente com mix que é a cor que apresenta maior número de partículas entre os 10 e 20 µm, como esperado, já que os microplásticos mix estão diretamente relacionados aos aglomerados. Também, a distribuição das partículas de cor amarela é bastante achatada abrangendo quase na totalidade as classes de dimensão das outras cores identificadas.

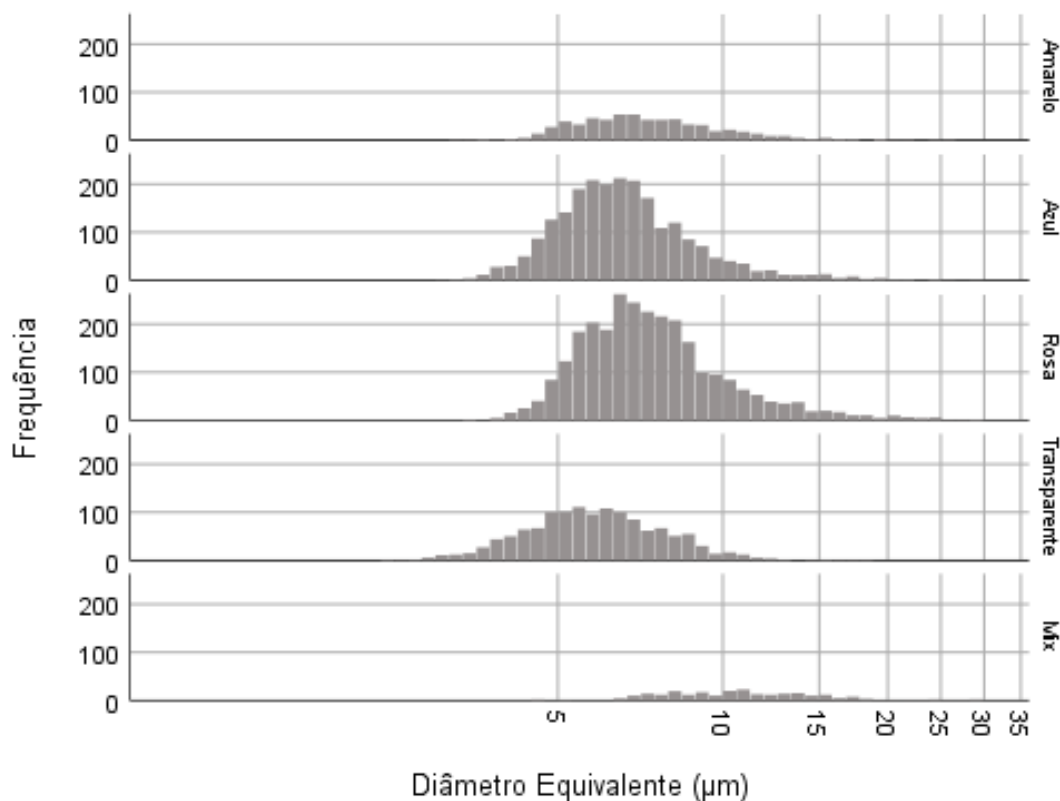


Figura 22: Frequência de microplásticos com relação entre as cores e o diâmetro equivalente amostrado ao longo do estudo na cabine triagem dos aspirados LIPOR

Relativamente à variação entre os dias no diâmetro equivalente das partículas de microplástico contabilizadas verificaram-se diferenças significativa entre alguns dias de amostragem. No dia 28/03 registaram-se os microplásticos com maior diâmetro equivalente médio enquanto que o dia 29/03 registou o menor valor (Figura 23).

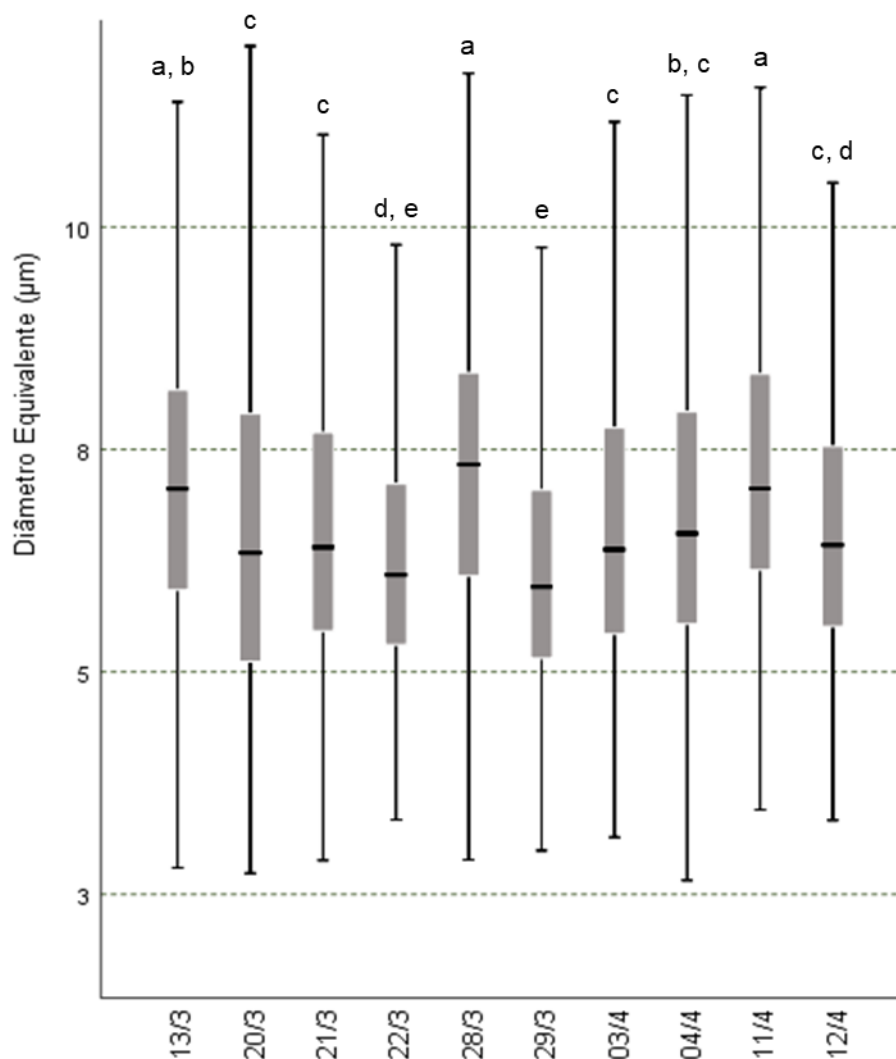


Figura 23: Relação entre os dias de amostragem e o diâmetro equivalente médio das partículas de microplástico suspensas no ar amostrado na cabine triagem dos aspirados LIPOR. As letras diferentes correspondem a diferenças estatisticamente significativas de acordo com a ANOVA seguida do teste pos-hoc de Tukey com $p < 0,05$.

É possível observar no histograma da Figura 24 diferenças na distribuição do diâmetro equivalente médio entre os diferentes dias de amostragem. Observou-se que as amostras recolhidas nos dias 13/03, 28/03 e 11/04 apresentaram maiores frequências nos tamanhos aproximados à 10 μm , enquanto os dias 22/03 e 29/03 os microplásticos apresentaram maior frequência nos menores tamanhos.

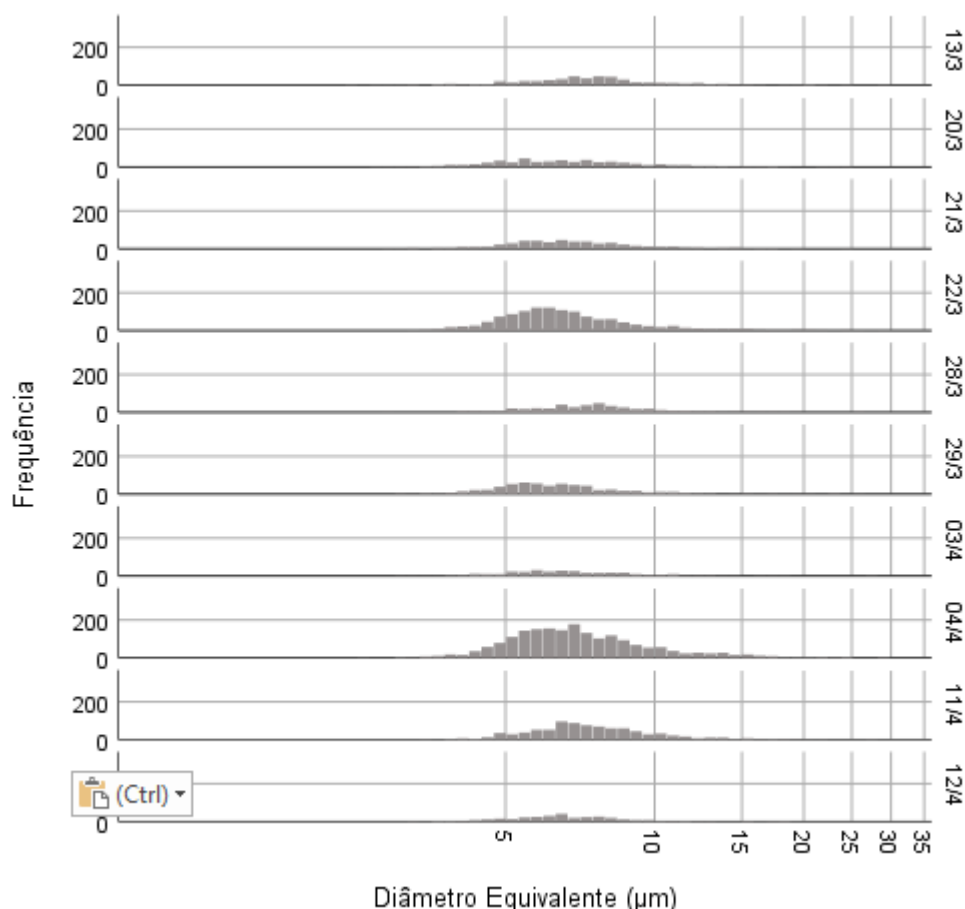
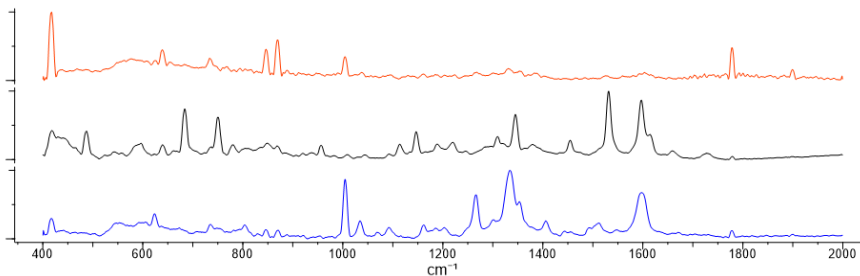
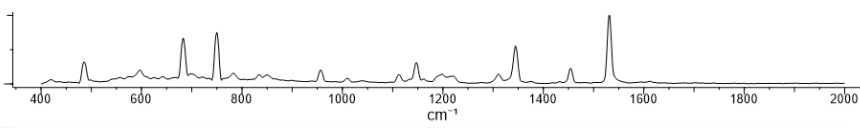
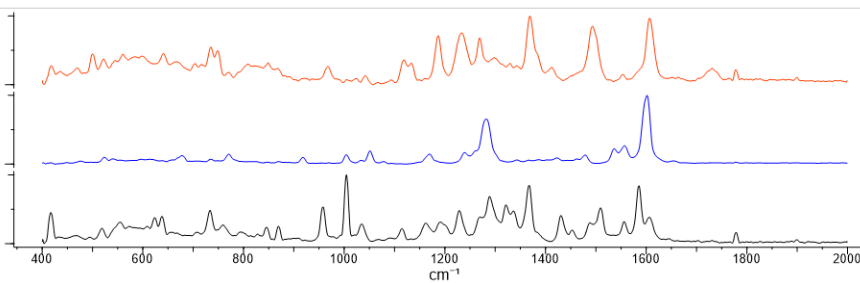


Figura 24: Frequência de microplásticos com relação entre os dias de amostras e o diâmetro equivalente amostrados na cabine triagem dos aspirados LIPOR

4.2.1 Raman

As análises realizadas recorrendo a espectroscopia Raman foram efetuadas no intuito de identificar a composição das partículas de microplástico contabilizadas. No total foram examinadas 68 partículas abrangendo todas as cores em todos os filtros. Em 18 delas, os espectros adquiridos apresentaram baixa qualidade, que podem ser justificados pela contaminação do plástico por microorganismos ou restos orgânicos ou pela autofluorescência das partículas, o que impossibilitou a sua identificação. De acordo com Löder e Gerdt (2015) a fluorescência é um problema comum quando se analisa partículas de polímeros com utilização de espectroscopia Raman. Sabe-se que nas partículas de cores amarelas e vermelhas é provável que a intensidade de luz emitida por fluorescência seja mais forte que a dispersão Raman (Jochem e Lehnert, 2002). Na tabela 3 é possível observar os diferentes espectros encontrados em cada cor de microplástico e as respectivas bandas mais intensas.

Tabela 3: Bandas de maiores intensidades referentes as cores dos microplásticos provenientes das recolhas realizadas na cabine de triagem dos aspirados LIPOR

Cor Microplástico	Espectro Raman	Bandas de maior intensidade
Amarelo		417, 638, 846, 870, 1004, 1778, 1899 487, 684, 751, 1146, 1345, 1531, 1597 417, 622, 1004, 1266, 1333, 1352, 1596
Azul		485, 681, 749, 955, 1146, 1342, 1452, 1528
Rosa		499, 735, 1186, 1233, 1269, 1368, 1493, 1607 1281, 1536, 1557, 1601 417, 733, 958, 1004, 1366, 1585

Do total de 50 partículas de microplástico, 24% foram identificadas como compostos orgânicos, tais como nucleosídeos, entre outros e que poderão ter origem na contaminação do material. Já 76% dos espectros adquiridos foram identificados como pigmentos, incluindo o copper phthalocyanine (Figura 25), pigment permanent bordo (Figura 26) e pigment yellow 83 (Figura 27), entre outros que são comumente utilizados na coloração de plástico (Okazaki e Suzuki., 1976; Imfof et al., 2016; Clariant International Ltd., 2019). Resultados semelhantes foram observados no estudo realizado por Horton et al. (2017) nos sedimentos de rios, onde 62% das

partículas analisadas através da espectroscopia Raman eram corantes. Van Cauwenberghe e Janssen (2014) investigaram microplástico presente em bivalves que podem ser consumidos por humanos e assim como o presente estudo utilizou a espectroscopia Raman para identificar os microplásticos. As micropartículas azuis analisadas também foram referentes ao copper phthalocyanine.

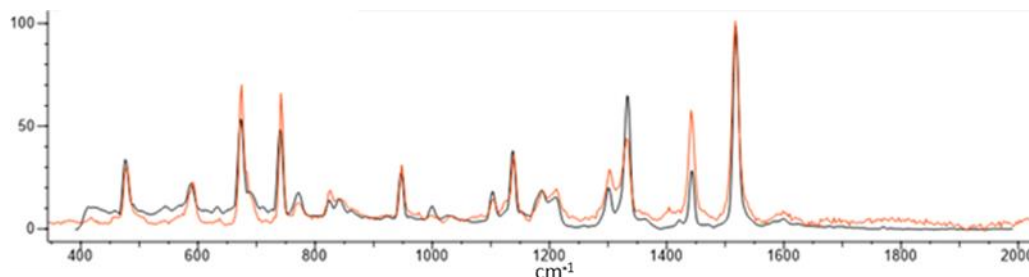


Figura 25: Espectros Raman dos compostos analisados (preto) e os espectros de referência correspondentes - copper phthalocyanine - (vermelho) na base de dados BioRad KnowItAll (Raman ID Expert)

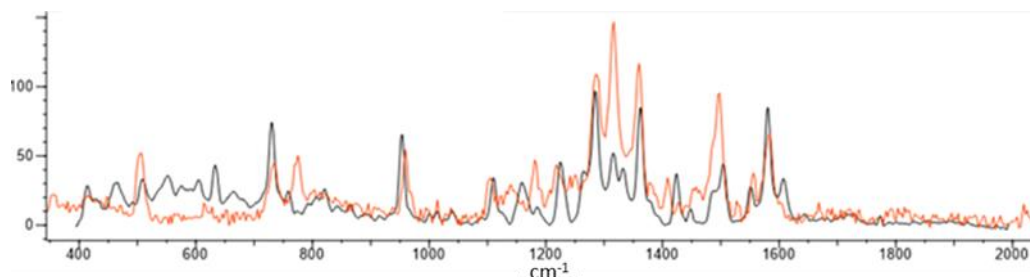


Figura 26: Espectros Raman dos compostos analisados (preto) e os espectros de referência correspondentes – pigment permanent bordo - (vermelho) na base de dados BioRad KnowItAll (Raman ID Expert)

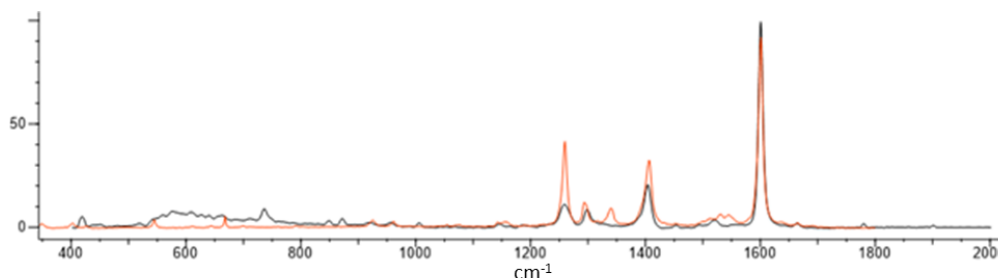


Figura 27: Espectros Raman dos compostos analisados (preto) e os espectros de referência correspondentes - yellow 83 - (vermelho) na base de dados BioRad KnowItAll (Raman ID Expert)

Portanto os espectros resultantes foram referentes aos pigmentos utilizados na coloração dos plásticos e não aos polímeros, o que pode ser justificado pela intensidade da dispersão Raman que cada composto apresenta. De acordo com Van Cauwenberghe e Janssen (2014), os polímeros apresentam uma fraca dispersão que provavelmente foi sobreposta pelos pigmentos por apresentarem dispersão Raman mais forte.

5. CONCLUSÃO

No presente estudo foi possível utilizar um amostrador para análise em ambiente interior da matéria particulada em suspensão no ar, na quantificação das partículas totais ao mesmo tempo que se efetuava uma recolha em filtro de PTFE das micropartículas para caracterização de microplásticos presentes no ar da cabine de triagem da LIPOR.

Após uma análise prévia de alguns pontos de interesse dentro do centro de triagem, entre eles o escritório, a linha de triagem dos aspirados, o separador balístico e a entrada do centro de triagem foi observado que o escritório apresentou baixos níveis de matéria particulada suspensa no ar (média de $9 \mu\text{m}/\text{m}^3$), o separador balístico e a entrada do centro de triagem (43 e $53 \mu\text{m}/\text{m}^3$) os mais elevados. A linha de triagem dos aspirados com concentração de PM_{T} média de $40 \mu\text{m}/\text{m}^3$ foi o escolhido para efetuar um estudo mais detalhado de caracterização dos microplásticos em suspensão no ar por apresentar maior número de colaboradores, que estão expostos aos poluentes atmosféricos.

Na amostragem na linha de triagem dos aspirados, ao longo dos 10 dias de amostragem observou-se que os valores totais de partículas no ar amostradas nunca ultrapassaram os valores limite impostos na legislação Portuguesa para PM_{10} .

Da análise visual ao microscópio óptico foram identificadas e agrupadas as partículas de microplásticos de acordo com as formas e cores. As formas predominantes foram as circulares e a cor foi a rosa. No total foram identificados 7.319 microplásticos suspensos no ar, sendo o seu diâmetro equivalente médio menor em comparação com estudos semelhantes ($7,38 \mu\text{m}$) e também menor do que a fração considerada prejudicial à saúde humana ($< 10 \mu\text{m}$). As análises estatísticas mostraram que existem diferenças significativas entre a concentração de microplástico no ar dependendo dos dias, da cor e forma.

O uso da espectroscopia Raman para determinar a natureza das partículas identificadas como microplásticos não resultou como esperado, já que os espectros gerados foram referentes aos pigmentos e não aos polímeros, apesar disso foi possível correlacionar os pigmentos com os plásticos.

Portanto, o presente trabalho identificou grande quantidade de microplásticos de dimensões reduzidas suspensos no ar em ambiente interior, observados em todos os dias de

amostragem, o que poderá induzir risco à saúde humana devido a inalação deste tipo de poluentes.

5.1 Perspectivas

O presente trabalho contribuiu para abordar uma nova forma de recolha e caracterização de microplástico suspenso no ar. Contudo, futuros estudos poderiam desenvolver métodos mais precisos para identificar os microplásticos, diferenciando-os da matéria orgânica sem que haja perda de parte das amostras.

Além disso é importante que sejam realizados estudos voltados para o risco à saúde humana devido a inalação e ingestão de microplásticos, considerando tanto os contaminantes absorvidos e transportados por eles, quanto os possíveis riscos pela presença dos polímeros nas vias respiratórias.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Allen S., Allen D., Phoenix V. R., Roux G.L., Jimenez P. D., Simonneau A., Binet S., Galop D. (2019). Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience*, v. 12, p. 339-344. <http://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>.

Andrady, A.L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, p. 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.

Andrady, A.L.; Neal, M.A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions Royal Society*, v. 364, n. 1526, p. 1977–1984. <http://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>.

Arthur, C., Baker, J., Bamford H., (eds) (2009). Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris. Sept 9-11, 2008 In: *NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30*.

Barnes, D.K.A. (2002). Biodiversity: invasions by marine life on plastic debris. *Nature*, v. 416, p.808-809. <https://doi.org/10.1038/416808a>.

Batel, A., Linti, F., Scherer, M., Braunbeck, T. (2016). The transfer of benzo(a)pyrene from microplastics to *Artemia nauplii* and further to zebrafish via trophic food web experiment- CYP1A induction and visual tracking of persistent organic pollutants. *Environ. Toxicol. Chem*, v. 35, p. 1656-1666. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.3361>.

Bejgarn, S., Macleod, M., Bogdal, C., Breitholtz, M. (2015). Toxicity of leachate from weathering plastics: an exploratory screening study with *Nitocra spinipes*. *Chemosphere*, v. 132, p. 114-119. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.010>

Browne, M.A., Dissanayake, A., Galloway, T.S., Lowe, M.D., Thompson, R.C. (2008). Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environ. Sci. Technol*, v. 42 (13), p. 5026-5031. <https://doi.org/10.1021/es800249a>.

Browne, M.A., Galloway, T., Thompson, R. (2007). Microplastic an emerging contaminant of potential concern? *Integr. Environ. Assess and Manag*, v. 3 (4), p. 559-561. <https://doi.org/10.1002/ieam.5630030412>

- Cai L., Wang J., Peng J., Tan Z., Zhan Z., Tan W. (2017). Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence. *Environ Sci Pollut Res*, v. 24 (32), p. 24928-24935. <http://doi.org/10.007/s11356-017-0116-x>.
- Carson, H.S., Colbert, S.L., Kaylor, M.J., Mcdermid, K.J. (2011). Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Mar. Pollut. Bull*, v. 62 (8), p. 1708-1713. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.032>
- Claessens, M., De Meester, S., Landuyt, L.V., De Clerck, K., Janssen, C.R. (2011). Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull*, v. 62, p. 2199–2204. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.030>
- CLARIANT INTERNATIONAL LTD. Clariant Chemicals (India) Limited. Disponível em: <<https://www.clariant.com/en/Corporate>>, Acesso em: 12/08/2019.
- Dehaut, A, Hermabessiere, L, Duflos, G. (2019). Current frontiers and recommendations for the study of microplastics in seafood. *TrAC*, v. 116, p. 346-359. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.011>
- Derraik, J.G.B. (2002). The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull*, v. 44 (9), p. 842-852. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5).
- Dris, R., Gasperi, J., Mirande, C., Mandin, C., Guerrouache, M., Langlois, V., Tassin, B. (2017). A first view of textile fibers, including microplastic, in indoor and outdoor environments. *Environ. Pollution*, v. 221, p. 453-458. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.013>
- Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B. (2015). Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem*, v.12, p. 592-599. <https://doi.org/10.1071/EN14167>
- Dris, R., Gasperi, J., Saad, M., Mirande, C., Tassin, B. (2016). Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? *Marine Pollution Bulletin*, v. 104, p. 290-293. <https://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.006>.
- Dris, R., Imhof, H. K., Löder, M. G. J., Gasperi, J., Laforsch, C., & Tassin, B. (2018). Microplastic Contamination in Freshwater Systems: Methodological Challenges, Occurrence and Sources. In: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments. An Emerging Matter of Environmental Urgency* (Chapter 3, p. 51–93). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813747-5.00003-5>. Elsevier

- Eschenbacher, W.L., Kreiss, K., Loughheed, M.D., Pransky, G.S., Day, B., Castellan, R.M. (1999). Nylon flock-associated interstitial lung disease. *Am. J. Respir. Crit. Care Med*, v. 159, p. 2003-2008. <https://doi.org/10.1164/ajrccm.159.6.9808002>.
- Gasperi J., Wright S.L., Dris R., Collard F., Mandin C., Guerrouache M., Lenglois V., Kelly F.J., Tassin B. (2018). Microplastics in air: Are we breathing it in? *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal*, v. 1, p. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.002>.
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, T.C., Thiel, M. (2012). Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification. *Environmental Science and Technology*, v. 46, p. 3060-3075. <https://doi.org/10.1021/es2031505>.
- Hilal A.H.A., Al-Najjar T. (2009). Plastic pellets on the beaches of the Northern Gulf of Aqaba, Red Sea. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, v. 12(4), p. 461-470. <https://doi.org/10.1080/14634980903361200>
- Horton A.A., Svendsen C., Williams R.J., Spurgeon D.J., Lahive E. (2017). Large microplastic particles in sediments of tributaries of the river Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. *Marine Pollution Bulletin*, v. 114, p. 218-226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.004>
- Hurley R.R., Nizzetto L. (2018). Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: knowledge gaps and possible risks. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, v. 1, p. 6-11. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2017.10.006>
- Imhof H.K., Laforsch C., Wiesheu A.C., Schmid J., Anger P.M., Niessner R., Ivleva N.P. (2016). Pigments and plastic in limnetic ecosystems: a qualitative and quantitative study on microplastics of different size classes. *Water Res.*, v. 98, p. 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.015>
- Jochem G., Lehnert R. (2002). In the potential of Raman microscopy for the forensic analysis of coloured textile fibres. *Sci. Justice*, v. 42 (4), p. 215-221. [https://doi.org/10.1016/S1355-0306\(02\)71831-5](https://doi.org/10.1016/S1355-0306(02)71831-5)
- Klein M., Fischer E. K. (2019). Microplastic abundance in atmospheric deposition within the metropolitan area of Hamburg, Germany. *Scienc the total environment*, v. 685, p. 96-103. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.405>.

- Lebreton, L.C.-M., Greer, S.D., Borrero, J.C. (2012). Numerical modeling of floating debris in the world's oceans. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 64 (3), p. 653-661. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.10.027>
- Lens, R, Enders, K, Stedmon, C,A, Maxkenzie, D,M,A, Nielsen T.G. (2015). A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. *Marine Pollution Bulletin*, v. 100, p. 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.026>
- Li J., Liu H., Chen J.P. (2018). Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Research*, v. 137, p. 362-374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>.
- LIPOR. Gestão da segurança e saúde. Disponível em: <<https://lipor.pt/pt/sistemas-de-gestao/seguranca-e-saude/gestao-da-seguranca-e-saude/>>, Acesso em: 10/08/2019
- LIPOR. Quem somos. Disponível em: <<https://lipor.pt/pt/a-lipor/quem-somos/>>, Acesso em: 15/07/2019
- LIPOR. Valorização Multimaterial. Disponível em: <<https://lipor.pt/pt/residuos-urbanos/valorizacao-multimaterial/>>, Acesso em 15/07/2019
- Lithner, D., Larsson, Å., Dave, G. (2011). Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total. Environ*, v. 409 (18), p. 3309-3324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.038>
- Liu C., Li J., Zhang Y., Wang L., Deng J., Gao Y., Yu L., Zhang J. (2019). Widespread distribution of PET and PC microplastics in dust in urban China and their estimated human exposure. *Environmental International*, v.128, p. 116-124. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.024>.
- Liu K., Wang X., Fang T., Xu P., Zhu L., Li D. (2019). Source and potencial risk assessment of suspended atmospheric microplastics in Shangai. *Scienc the total environment*, v. 675, p. 462-471. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.110>.
- Liu M., Lu S., Song Y., Lei L., Hu J., Lv W., Zhou W., Cao C., Shi H., Yang X., He D. (2018). Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. *Environ. Pollut*, v. 242, p.855-862. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.051>.

Löder, M.G.J., Gerdt, G. (2015). Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics – A Critical Appraisal. In: Bergmann M., Gutow L., Klages M. (eds), *Marine Anthropogenic Litter* (Chapter 8, p. 201-227). https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_8. Springer

Lönnstedt, O.M., Eklöv, P. (2016). Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. *Science*, v.352, p. 1213-1216. DOI:10.1126/science.aad8828

Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., Ren, H. (2016). Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebra fish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. *Environ. Sci. Technol*, v. 50, p. 4054-4060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00183>.

Lwanga E.H., Vega J.M., Quej V. K., Chi J.L.A., Sanchez Del Cid L., Chi C., Segura G.E., Gertsen H., Salanki T., Van Der Ploeg M., Koelmans A.A., Geissen V. (2017). Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Sci. Rep*, v.7, p. 14071. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14588-2>

Lwanga E.H., Gertsen H., Gooren H., Peters P., Salánki T., Van Der Ploeg M., Besseling E., Koelmans A.A., Geissen V. (2016). Microplastics in the terrestrial ecosystem: implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Environ. Sci. Technol*, v. 50, p. 2685-2691. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05478>

Maciel, J. C. (2012). *Compósitos de Partículas Magnéticas e Polímeros Para Imobilização de Tripsina*. 118f. (Tese de doutoramento em Ciências Biológicas). Universidade Federal de Pernambuco, Brasil.

Maes T., Jessop R., Wellner N., Haupt K., Mayes A. G. (2017). A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Scientific Reports*, v. 7, p. 44501. <https://doi.org/10.1038/srep44501>.

Majer, A.P., Vedolin, M.C., Turra, A. (2012). Plastic pellets as oviposition site and means of dispersal for the ocean-skater insect *Halobates*. *Mar. Pollut. Bull*, v.64 (6), p. 1143-1147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.029>

Okazaki, H., Suzuki, Y. (1976). *U.S. Patent No. 3.998.645*. Thermoplastic Traffic Paint (United states). Ltd., S.C.C. (Ed.)

- Olivatto, G. P.; Carreira, R.; Tornisiello, V. L.; Montagner, C. C. (2018). Microplásticos: Contaminantes de Preocupação Global no Antropoceno. *Rev. Virtual Quim*, v. 10, p. 6.
- Pauly, J.L., Stegmeier, S.J., Allaart, H.A., Cheney, R.T., Zhang, P.J., Mayer, A.G., Streck, R.J. (1998). Inhaled cellulosic and plastic fibers found in human lung tissue. *Cancer Epidemiology, Biomarkers Prev*, v.7, p. 419-428.
- Pimentel J.C., Avila R., Lourenço A.G. (1975). Respiratory disease caused by synthetic fibers: a new occupational disease. *Thorax*, v. 30, p. 204-219. <https://thorax.bmj.com/content/30/2/204>.
- PLASTICEUROPE. Plastics - The Facts 2019. *PlasticsEurope*. Disponível em: <<https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/1804-plastics-facts-2019>>
- PORTUGAL. Portaria n.º 353-A/2013 de 4 de dezembro 2013. *Diário da República* n.º 235/2013, 1º Suplemento, Série I de 2013-12-04. Ministérios do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, da Saúde e da Solidariedade, Emprego e Segurança Social.
- Prata, J.C. (2018). Airborne Microplastics: Consequences to human health? *Environ. Pollut*, v. 234, p. 115-126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.043>.
- Rillig M.C., Ziersch L., Hempel S. (2017). Microplastic transport in soil by earthworms, *Sci. Rep*, v.7, p.1362. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01594-7>.
- Rochman, C.M., Hoh, E., Kurobe, T., The, S.J. (2013). Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Sci. Rep*, v. 3, p. 3263. <http://dx.doi.org/10.1038/srep03263>.
- Rodrigues, M. M. L. (2009). *Estações de triagem Caracterização e avaliação da situação nacional*. 264f. Tese (Mestrado em Engenharia Sanitária). Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Schneider, C. A.; Rasband, W. S., Eliceiri, K. W NIH (2012). Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature methods*, v. 9(7), p. 671-675. PMID 22930834
- Silva, Q.B., Bastos, A.S., Justino, C.I.L, Costa, J.P., Duarte. A.C., Rocha-Santos, T.A.P. (2018). Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry – A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1017, p. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.043>.
- Singh, B., Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stabil*, v. 93 (3), p. 561-584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>

Souza, M. A. (2016). *O Catador e a Máquina: transferência de tecnologia e reprojeto em Centrais Mecanizadas de Triagem*. 185f. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

USER'S GUIDE. SKC Environmental particulate air monitor. Disponível em: <<https://www.skinc.com/catalog/pdf/instructions/SKC%20EPAM5000%20Instruction%20Manual%20PDF.pdf>>, Acesso em: 15/07/2019.

Van Cauwenberghe, L., Janssen, C.R. (2014). Microplastics in bivalves cultured for human consumption. *Environ. Pollut*, v. 193, p. 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.010>

Vethaak, A.D., Leslie, H.A. (2016). Plastic debris is a human health issue. *Environ. Sci. Technol*, v. 50 (13), p. 6825–6826. <http://doi.org/10.1021/acs.est.6b02569>.

Vianello A., Jensen R. L., Liu L., Vollesrten J. (2019). Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a breathing thermal manikin. *Science reports*, v. 9, p.8670. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45054-w>.

Vianello, A., Boldrin, B., Guerriero, P., Mochino, V., Rella, R., Sturaro, A. (2013). Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: first observations on occurrence, spacial patterns and identification. *Estuar. Coastal Shelf Sci*, v. 130, p. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.03.022>

Vobecky, J., Devroede, G., Lacaille, J., Water, A. (1978). An occupational group with high risk of large bowel cancer. *Gastroenterology*, v. 75 (2), p. 221-223. [https://doi.org/10.1016/0016-5085\(78\)90406-7](https://doi.org/10.1016/0016-5085(78)90406-7)

Wardrop, P., Shimeta, J., Nugagoda, D., Morrison, P. D., Miranda, A., Tang, M., Clarke, B. O. (2016). Chemical pollutants sorbed to ingested microbeads from personal care products accumulate in fish. *Environ. Sci. Technol*, v. 50, p. 4037–4044. <http://doi.org/10.1021/acs.est.5b06280>.

Zhu D., Bi Q-F., Xiang Q., Chen Q. L., Christie P., Ke X., Wu L. H., Zhu Y. G. (2018). Trophic predator prey relationships promote transport of microplastics compared with the single *Hypoaspis aculeifer* and *Folsomia candida*. *Environ. Pollut*, v. 235, p. 150-154. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.058>